



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

HERCULANA TORRES DOS SANTOS

EFEITO DA ADIÇÃO DE POLIURETANA NA PERMEABILIDADE DE PASTAS
LEVES COM INCORPORADOR DE AR

NATAL - RN

2017

Herculana Torres dos Santos

EFEITO DA ADIÇÃO DE POLIURETANA NA PERMEABILIDADE DE PASTAS
LEVES COM INCORPORADOR DE AR

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli

Natal-RN
2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Herculana Torres dos.

Efeito da adição de poliuretana na permeabilidade de pastas
leves com incorporador de ar / Herculana Torres dos Santos. -
2018.
89 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2018.
Orientador: Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli.

1. Cimentação de poços - Tese. 2. Pastas leves - Tese. 3.
Incorporador de ar - Tese. I. Martinelli, Antonio Eduardo. II.
Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.257.1

Herculana Torres dos Santos

EFEITO DA ADIÇÃO DE POLIURETANA NA PERMEABILIDADE DE PASTAS
LEVES COM INCORPORADOR DE AR

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli

Data de Aprovação: ____/____/____

Antonio Eduardo Martinelli

UFRN

Presidente - ORIENTADOR

Julio Cezar de Oliveira Freitas

UFRN

Examinador externo ao programa

Rosangela de Carvalho Balaban

UFRN

Examinadora externa ao programa

Erika Pinto Marinho

UFPE

Examinadora externa à instituição

Wendell Rossine M. de Souza

UFERSA

Examinador externo à instituição

Dedico este trabalho a Deus, minha
querida mãe, meu pai , meus irmãos, meu
esposo e minha filha de todo coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos em minha vida.

A todos os colegas do LabCim que colaboraram com a realização dos experimentos e com a obtenção dos resultados de minha pesquisa.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao meu orientador, Prof. Antonio Eduardo Martinelli e ao Prof. Júlio Cezar de Oliveira Freitas, por toda ajuda e pela excelente disponibilidade.

À Dra. Lucia Mancini, do laboratório SYRMEP do Elettra-Sincrotrone Trieste pela realização dos ensaios de microtomografia de raios X.

À minha mãe Trindade e meu pai Cândido que sempre acreditaram em mim. Aos meus irmãos Pollianna e Cândido Filho que tornam meus dias mais felizes. Ao meu amado esposo Thiago por estar comigo em todos os momentos.

À minha filha Marianna com todo meu amor.

Para Deus nada é impossível.

RESUMO

A cimentação tem o objetivo de vedar zonas permeáveis e fornecer suporte para a coluna de revestimento. Zonas de interesse depletadas ou com baixa pressão de fratura requerem pastas cimentantes de baixa densidade. A obtenção das pastas leves é realizada através da incorporação de ar pelo uso do aditivo incorporador de ar (IAR) e sua aplicação contribui para a formação de poros fechados incorporados em toda extensão da pasta de cimento. A poliuretana (PU) apresenta excelentes resultados de controle de filtrado, água livre, permeabilidade e porosidade, contribuindo para a redução da migração de gás através da bainha de cimento. O objetivo geral desta tese é avaliar o efeito da adição de poliuretana na permeabilidade de pastas leves com incorporador de ar. As concentrações do incorporador escolhidas partiram da sugestão do fabricante. A partir de uma densidade calculada de $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) para uma pasta padrão, pastas com incorporador de ar e poliuretana foram preparadas. O planejamento experimental utilizado foi o fatorial completo 3^2 , em que foi previamente realizado para melhor avaliação dos efeitos dos aditivos usados. Ensaio de densidade, estabilidade, resistência mecânica e permeabilidade foram realizados conforme as exigências do American Petroleum Institute (API) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Foi observada uma redução da densidade da pasta com o aumento da concentração de incorporador de ar. A resistência à compressão diminuiu com a incorporação de ar, fato que já era esperado devido à formação de poros, mas os valores são compatíveis com pastas leves. Os ensaios de permeabilidade foram satisfatórios, apresentando valores, abaixo de 0,1 mD para 28 dias de cura. Concluiu-se que é viável o uso de incorporador de ar juntamente com a poliuretana em pastas leves de cimento para poço de petróleo e que é possível obter resultados coerentes com baixa permeabilidade e boa resistência à compressão para as condições de formações com baixo gradiente de fratura.

Palavras-chave: Cimentação de poços. Pastas leves. Poliuretana. Incorporador de ar.

ABSTRACT

The cementing job has the purpose of sealing permeable zones and providing support for the casing column. Depleted reservoirs or with low fracture pressure require low-density cementitious slurries. Low-density or lightweight cement are also obtained through the incorporation of air by the use of the air incorporating additive (IAR) and its application contributes to the formation of closed pores incorporated throughout the cement slurry. The polyurethane (PU) presents excellent results of fluid loss control, free water, permeability and porosity, contributing to the reduction of gas migration through the cement sheath. The general objective of this thesis is to evaluate the effect of the polyurethane addition on the lightweight slurries permeability with air incorporator. The concentrations of the chosen developer were based on the manufacturer's suggestion. From a calculated density of 15.6 lb/gal (1.87 g/cm^3) to a standard slurry, slurries with air incorporator and polyurethane were prepared. The experimental design used was the complete factorial 32, in which it was previously performed to better evaluate the effects of the additives used. Density, stability, mechanical strength and permeability tests were performed according to the requirements of the American Petroleum Institute (API) and the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT). A reduction in slurry density was observed with increasing concentration of air incorporating additive. The compressive strength decreased with the air incorporation, a fact that was already expected due to the pores formation, but the values are compatible with lightweight slurries. The permeability tests were satisfactory, presenting values below 0.1 mD for 28 days of cure. It was concluded that it is feasible to use air incorporator together with polyurethane in low-density cement slurries and that it is possible to obtain coherent results with low permeability and good compressive strength for the conditions of formations with low fracture gradient.

Keywords: cementing job, light slurries, Polyurethane, air entrainment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estágios do processo de hidratação.....	20
Figura 2: (a), (b), (c)-PU modificado para dispersões aquosas.	23
Figura 3: Modelo simplificado da formação da comatriz cimento-polímero.....	25
Figura 4: Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (a) aniônico, (b) catiônico e (c) não iônico.	27
Figura 5: Espuma diluída tornando-se concentrada após drenagem líquida.	35
Figura 6: Formação dos poros com a ação do surfactante.....	37
Figura 7: Ilustração dos mecanismos de repulsão entre partículas (a) eletrostática, (b) estérica.	39
Figura 8: Esquema de funcionamento do permeabilímetro.....	41
Figura 9: Fluxograma das etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.....	52
Figura 10: (a) Tubo decantador; (b) Seccionamento de uma amostra real de cimento curada; (c) Seccionamento da amostra de cimento curada:Topo (I); Intermediários (II) e (III) e Fundo (IV).	56
Figura 11: Superfície de resposta para densidade: a) 3D e b) 2D.	61
Figura 12: MEV aumento 50x: a) seção 1(topo) e b) seção 4(fundo).	64
Figura 13: MEV do tamanho dos poros: a) Seção 1 e b) Seção 4.	65
Figura 14: Microestrutura de poros através de um microtomógrafo: a) Topo e b) Fundo.	66
Figura 15: Corte 2D da imagem reconstruída da amostra de um arenito BS (Bentheimer Sandstone) com seus minerais em tons de cinza e os espaços vazios em preto.	68
Figura 16: Permeabilidade.....	70
Figura 17: Superfície de resposta em 3D para permeabilidade 28D.	71
Figura 18: PU hidrofílico não iônico modificado.....	71
Figura 19: Microfotografia eletrônica de concreto modificado com latex (a) e concreto Convencional (b).	72
Figura 20: Resistência mecânica. 24h, 7D 14D.....	73
Figura 21: Superfície de resposta 3D para resistência à compressão: a) 7dias e b) 14dias.	74
Figura 22: Representação de todos os resultados.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Procedimentos de cimentação secundária	19
Tabela 2: Valores de entrada das variáveis independentes no programa STATISTICA	54
Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial completo 3^2	54
Tabela 4: Densidade das formulações estudadas em lb/gal.....	60
Tabela 5: Estabilidade das formulações estudadas.....	64

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	10
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Cimentação de poços	18
2.1.1 Cimentação primária e secundária	18
2.2 Hidratação do cimento	19
2.3 Poliuretana	20
2.4 Adições de Poliuretana em Dispersão Aquosa	24
2.4.1 Emulsionante interno.....	26
2.4.2 Emulsionantes Internos Aniônicos	27
2.4.3 Emulsionantes Internos Catiônicos	28
2.4.4. Emulsionantes Internos Não iônicos	28
2.5 Pastas de cimento contendo polímero	28
2.6 Geopressões	30
2.7 Condições de poço para aplicação de pastas de cimento leves	30
2.8 Pastas leves de cimento.....	31
2.9 Estendedores	32
2.9.1 Estendedores físicos	32
2.9.2 Estendedores químicos	32
2.9.3 Gases como estendedores	33
2.9.4 Microesferas de vidro	33
2.9.5 Microesfera de cerâmica	33
2.10 Poros na pasta de cimento	34
2.11 Estabilidade das espumas	34
2.12 Fatores que afetam a estabilidade das espumas	35
2.13 Incorporador de ar	36
2.13.1 Vantagens do uso de incorporador de ar	38
2.13.2 SR: Superplastificante de resinas naturais (líquido)	38
2.14 Permeabilidade da pasta de cimento	39
2.15 Planejamento Experimental	41
2.15.1 Planejamento Fatorial Completo	41
2.15.2 Superfície de resposta.....	42

3. ESTADO DA ARTE	44
3.1 Potencial inovador da tese	50
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	52
4.1 Formulação das pastas	53
4.2 Planejamento experimental.....	53
4.3 Homogeneização	55
4.4 Densidade	55
4.5 Ensaio para avaliação da estabilidade	55
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.7 Microtomografia computadorizada de raios x.....	57
4.8 Permeabilidade	57
4.9 Resistência mecânica.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 Densidade	60
5.2 Estabilidade	62
5.3 Microscopia eletrônica de varredura	64
5.4 Microtomografia de raio X.....	66
5.5 Permeabilidade	68
5.6 Resistência mecânica.....	72
Visão geral dos resultados	75
6. CONCLUSÕES	78
Sugestão de Trabalhos Futuros.....	79
REFERÊNCIAS	80

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A operação de perfuração de um poço de petróleo é realizada em fases cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e a profundidade total a ser atingida. Posterior ao término da perfuração de cada fase, o revestimento é descido no poço com a finalidade de proteger aquela zona contra agentes prejudiciais oriundas da formação e permitir a continuação da operação. É quando se realiza a cimentação primária visando, fundamentalmente, promover aderência mecânica ao revestimento e à formação ou rocha base. O trecho cimentado, após adquirir determinada resistência à compressão, restringe o movimento de fluidos entre as diferentes formações atravessadas pelo poço, promovendo o suporte mecânico do revestimento e dos demais equipamentos responsáveis pela retirada dos hidrocarbonetos das rochas produtoras de petróleo (NELSON; BARET; MICHAUX, 1990).

Um dos pontos centrais do sucesso de uma cimentação é a manutenção de pressão hidrostática para que não exceda a pressão de fratura da formação. Quando a pressão exercida pelos fluidos ultrapassa o gradiente de fratura de uma dada formação, perdas de circulação ocorrem. A ocorrência de perdas de circulação durante o deslocamento da pasta de cimento pode gerar uma variedade de eventos indesejáveis. Dentre as possíveis consequências, pode-se citar: falta de isolamento entre zonas, fechamento do anular e subsequente restrições ao fluxo e falhas catastróficas da operação de cimentação. Consequentemente, considerações relativas à pressão são geralmente necessárias quando do uso de pastas leves de cimento (CAMPOS *et al.*, 2002).

Poços de petróleo com zonas naturalmente fraturadas, com baixo gradiente de fratura ou zonas depletadas necessitam de pastas de cimento leve para a operação de cimentação. Nos casos de abandono, além de serem tamponados, os poços de petróleo depletados também podem ser reutilizados como reservatório para a injeção de gases como o CO₂. De acordo com Hastenpflug (2012), uma maneira de reaproveitá-lo é introduzindo CO₂ de forma segura em formações geológicas apropriadas, técnica denominada de sequestro geológico de gás carbônico. Para Cailly (2005), tanto para o processo de tamponamento quanto para armazenamento geológico, as pastas de cimento endurecidas são utilizadas para o isolamento hidráulico do reservatório, de modo que venha a resistir aos esforços físicos e químicos aos quais são submetidas. Entretanto, segundo Hastenpflug (2012), pastas de cimento destinadas ao emprego em poços de petróleo que estão de acordo com a NBR 9831/2006 tornam-se

deficientes ao longo do tempo de exposição. Por esse motivo, são constantes os esforços dos pesquisadores em desenvolver materiais cimentícios cada vez mais resistentes, menos porosos e menos permeáveis, eliminando a possibilidade de vazamento de gases ou óleos dos reservatórios.

As pastas leves apresentam baixa densidade com propriedades satisfatórias para operações de cimentação de poços de petróleo. Essa redução da densidade pode ser realizada através da incorporação de ar pelo uso do aditivo incorporador de ar (IAR). A redução de densidade pode comprometer algumas propriedades, como resistência mecânica e absorção de água (LANZÓN *et al.*, 2012), da pasta de cimento e a poliuretana (PU) para contribuir com a melhoria da mesma.

Os poros de ar formados durante o processo de mistura da pasta devido a presença natural de ar no cimento são muito instáveis ficam apenas na superfície e coalescem facilmente. Os poros formados devido à incorporação de ar pelo uso do aditivo são aprisionadas em torno de toda a pasta de cimento proporcionando à mesma uma baixa densidade. A introdução desses poros de ar é possível pela redução da tensão superficial entre o ar e a água causada pelo aditivo (SANTOS, 2013).

O uso de microesferas ocas de vidro ou de cerâmica pode reduzir a densidade da pasta de cimento. A massa específica pode atingir o mínimo de 1 g/cm^3 (8 lb/gal). A microesfera pode ser adicionada ao cimento, mas devido à grande diferença de massa específica entre os dois materiais, podem ocorrer segregação fazendo com que a microesfera fique concentrada no topo da mistura, ocasionando problemas de não homogeneidade à pasta. (SMITH, 1990).

As pastas com gás nitrogênio possuem dificuldades operacionais para o preparo comparado com sistemas convencionais e a necessidade de um controle preciso para assegurar que a pasta base e o nitrogênio sejam misturados na proporção projetada e de forma homogênea (REDDY *et al.*, 2002; RAE e DI LULLO, 2004).

Já as pastas com incorporadores de ar formam micro poros estáveis e bem distribuídos tornando possível a presença intencional dos poros em toda a pasta de cimento e não somente na superfície. Apresentam baixa densidade e outras vantagens podem ser destacadas como, por exemplo, as pastas podem provocar menor dano em formações reativa a água (BOZICH *et al.*, 1984) e reduzir a criação de micro anular por fluxo de gás (TINSLEY *et al.*, 1980; HARTOG; DAVIES; STEWART, 1983).

A utilização de pastas de cimento aditivadas com polímeros (látex do tipo SBR) em dispersão aquosa para cimentação de poços de petróleo é uma atividade bem comum e já vem sendo empregada há algum tempo e pode contribuir para a redução da permeabilidade, pois o

uso de poliuretana pode evitar a migração de gás na bainha de cimento (OLIVEIRA, 2011).

Segundo Sakai e Sugita, 1995 as partículas esféricas de polímero (adicionado ao cimento sob forma de emulsão), independentemente, ocupam a interface entre as partículas do cimento e os hidratos formados em torno das partículas do polímero, após ocorrer o enrijecimento dos aglomerados de cimento, ou seja, forma um filme que diminui a permeabilidade da pasta.

Experimentalmente, ensaios realizados em caráter estritamente preliminar e anteriores a esta pesquisa, mostraram que pastas resultantes da inclusão de poliuretanas modificaram as propriedades mecânicas. A permeabilidade ao gás é uma propriedade relevante em relação ao tema proposto por essa tese, pois mesmo uma pasta leve com poros deve ter baixa permeabilidade para que a operação de cimentação não seja comprometida.

O objetivo geral desta tese é avaliar se o uso da poliuretana na redução da permeabilidade de pasta de cimento. Além de analisar estabilidade e resistência à compressão, observa-se como a incorporação de ar e a poliuretana contribuem com as propriedades dessas pastas mostrando a viabilidade do uso desses aditivos. Verificar através da microtomografia de raio X como a distribuição de poros se dá pela ação do incorporador de ar e verificar sua distribuição e se há uma rede de conectividade entre eles apresentando alternativas para cimentação de poços de petróleo com baixo gradiente de fratura ou zonas depletadas que precisam de pastas leves.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimentação de poços

A operação de cimentação é uma das mais importantes realizadas em um poço de petróleo. Pode ser definida como a operação que ocorre após o término da perfuração e consiste no bombeio de uma pasta de cimento, que irá preencher o espaço anular com o objetivo de compor a vedação entre as zonas permeáveis, impedindo a intercomunicação de fluidos da formação que ficam por trás do revestimento, bem como propiciar suporte à coluna de revestimento (VLACHOU e PIAU, 1997; THOMAS, 2004).

As condições de mistura para pastas de cimento e como elas afetam suas propriedades são de grande importância, o que muitas vezes tem sido ignorado no projeto do cimento. Isto indica a importância na escolha do cimento para cada aplicação no poço. O projeto inclui análise das resistências mecânicas e químicas. Há, muitas vezes, desafios na obtenção de bom isolamento zonal com cimento (KUZIELOVÁ *et al.*, 2017; SALEH e TEODORIU, 2017).

2.1.1 Cimentação primária e secundária

Tendo por objetivo principal a fixação eficiente para o restante das fases do poço, a cimentação primária é a primeira a ser efetuada, sendo realizada logo após a descida do primeiro revestimento no poço. Ela é de grande importância para a construção de qualquer poço de petróleo, pois uma cimentação mal elaborada reduz o ciclo de vida do poço e implica em custos adicionais em sua construção. A sua qualidade é avaliada, geralmente, por meio de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento (PELIPENKO; 2004).

As cimentações primárias são executadas ao término de cada uma das fases do poço, sendo previstas no projeto do poço. Seu objetivo básico é colocar uma pasta de cimento íntegra e não contaminada em determinada posição no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter sustentação e proteção da coluna de revestimento e isolamento hidráulico eficiente e permanente deste anular (ECONOMIDES *et al.*, 1998).

Quanto à cimentação secundária, destina-se a corrigir erros e falhas remanescentes da primária, quando necessário. Essa correção pode ocorrer de três maneiras: tampões de cimento, recimentação, compressão ou squeeze. A Tabela 1 apresenta as descrições desses procedimentos.

Tabela 1: Procedimentos de cimentação secundária

Procedimento	Descrição
Tampões de cimento	O uso mais comum para tampão de cimento é no caso de abandono do poço. Um tampão deve impedir a migração dos fluidos entre a formação e a superfície.
Recimentação	É feita nos casos em que o cimento por alguma razão não alcança a altura desejada no anular. A recimentação só é feita quando se consegue circulação pelo anular. Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através de coluna de perfuração, dotada de obturador para permitir a pressurização necessária para a movimentação da pasta pelo anular.
Compressão de cimento ou Squeeze	É feita, sob pressão uma injeção forçada de cimento para corrigir um determinado local de cimentação primária, impedir a produção de zonas de água ou sanar vazamentos no revestimento.

Fonte: SANTOS, 2013.

2.2 Hidratação do cimento

A hidratação do cimento é geralmente apresentada de forma simplificada (e unificada) pela equação 1:



Em que, *C-S-H* representa silicato de cálcio hidratado e *CH*, o hidróxido de cálcio ou Portlandita. Entretanto, a reação de hidratação é, na realidade, a composição de diversas reações de hidratação, podendo ser apresentadas, na forma das equações seguintes 2 a 6:





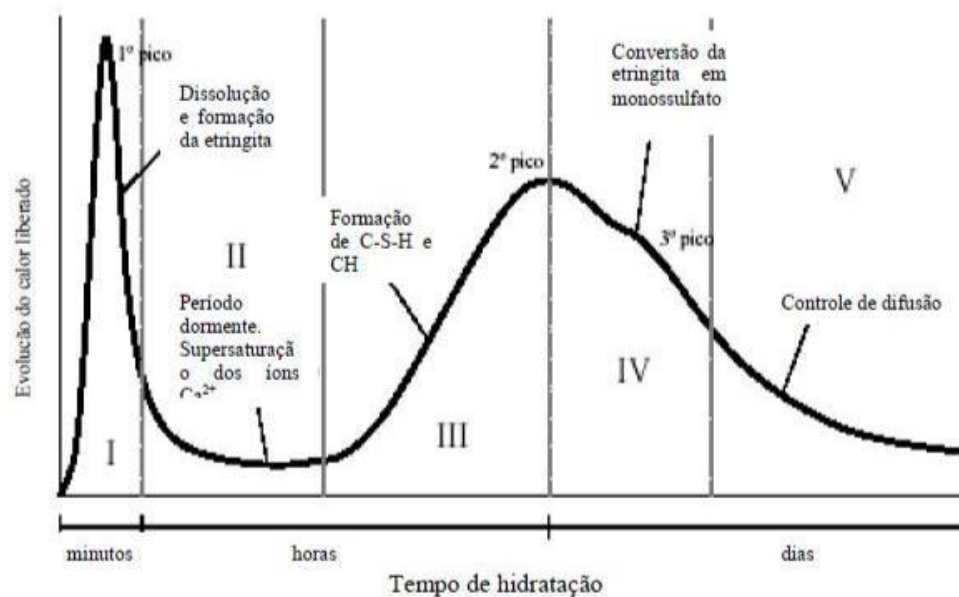
Equação 5



Equação 6

Desta forma, a reação de hidratação do cimento Portland abrange um conjunto de reações interdependentes de suas diferentes fases, com cinéticas diferentes, ao curso das quais os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos dando origem a uma estrutura que incorpora as moléculas de água. Os produtos formados, em sua maioria, são os C-S-H. O desenvolvimento da reação de hidratação corresponde ao aumento progressivo do número de hidratos, proporcionando o aumento da rigidez e da resistência mecânica do material. Devido à exotermia da reação de hidratação, o calor total gerado fornece uma boa resposta macroscópica da evolução das reações químicas que envolvem a hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. (MAEKAWA, 1999). O processo exotérmico de hidratação, em relação ao tempo, pode ser subdividido em cinco estágios, como é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Estágios do processo de hidratação.

Fonte: BISHOP *et al.*, 2003.

2.3 Poliuretana

Os poliuretanos são polímeros que contêm o grupo uretano (também denominado carbamato). O grupo uretano resulta da reação do grupo isocianato (NCO) com o grupo hidroxila (OH), sendo que em alguns casos é necessária a utilização de extensor de cadeia

(RANDELL e LEE, 2002).

O uretano é o grupo funcional dominante e que caracteriza a família de poliuretanos, mas pode estar presente outros tipos de grupos funcionais, tais como uréia, amida, alofanato, biureto, entre outros, além de diferentes cadeias alifáticas e aromáticas. Essa profusão de grupos funcionais influencia diretamente em características importantes do polímero, tais como rigidez, flexibilidade e cristalinidade, devido às diferentes interações intermoleculares que existem entre eles (SHARMIN e ZAFAR, 2012; VANCOSO, 2004).

Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na sua constituição átomos de hidrogênio ativos, como é o caso da reação com os álcoois para formar ligações uretano e com os grupos ureia formando biuretos. Apresentam também a capacidade de reagir com aminas formando uréias. A reação com água forma um intermediário que depois se decompõe numa amina e CO₂. Por reação com ácidos orgânicos forma uma amida e também liberta CO₂. Em determinadas condições de síntese, o grupo isocianato tem a capacidade de reagir com o grupo uretano formando alofanatos e com os grupos uréia formando biuretos. Estes grupos introduzem pontos de reticulação química no poliuretano (SZYCHER, 2013). Quando se pretende obter poliuretanos lineares, deve evitar-se a formação destas ligações.

Os alofanatos formam-se a baixas temperaturas (na presença de isocianato em excesso), mas também a temperaturas entre 120-150 °C. A formação de biuretos ocorre a temperaturas entre 100-150 °C. A estabilidade térmica das ligações alofanato e biureto é baixa, dissociando-se nos seus componentes originais acima de 150 °C (PETROVIĆ e FERGUSON, 1991). Os poliuretanos lineares são obtidos a partir da reação de monômeros bifuncionais (diisocianatos e diois). Os diisocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos e os diois (na realidade poliois) podem ser de dois tipos principais: de base poliéster ou base poliéter. De forma a evitar o aparecimento de reticulação (formação de grupos alofanato e biureto), a temperatura de síntese não deve exceder os 80 °C (LAMBA *et al.*, 1998).

Outra das variáveis a controlar é a razão de grupos reativos NCO/OH. Um álcool primário é substancialmente mais reativo, com isocianatos que um álcool secundário, enquanto que a reatividade de um álcool terciário é muito inferior à de um álcool secundário na presença de isocianatos. A reação de fenóis com isocianatos para formar uretanos é significativamente mais lenta, do que quando são utilizados álcoois alifáticos. Isto se deve à elevada acidez dos fenóis. Os uretanos produzidos por esta reação apresentam-se menos estáveis do que os obtidos pela reacção com álcoois alifáticos, de tal forma que a temperaturas menores que 100 °C a reação pode tornar-se reversível (SZYCHER, 2013).

A adição de determinados polímeros ao cimento pode resultar em um aumento de

viscosidade da pasta modificada, especialmente quando a concentração de polímero for elevada. Mas, para altas taxas de cisalhamento, há uma redução de viscosidade das pastas (pseudoplasticidade), como as desenvolvidas no processo de mistura, que podem facilitar a deformabilidade da mistura cimento/polímero (BLACKLEY, 1997).

Vários estudos sobre a adição de látex a cimento Portland aplicados a concretos e argamassas têm surgido nos últimos tempos. Segundo Fuquan *et al.* (2006) pastas de cimento com algum tipo de látex tem muitas vantagens tais como, baixa perda de filtrado, propriedade anti-migração, além de boas propriedades reológicas, boa tenacidade e resistência à compressão.

Wang *et al.* (2006), Zampori *et al.* (2006) e Rossignolo (2005) avaliaram a aditivação do látex estireno-butadieno (SBR) em cimento Portland e verificaram que este látex modificou a reação de hidratação do cimento, estabilizando a formação de etringita, melhorou o desempenho das propriedades relacionadas à durabilidade do concreto devido ao preenchimento dos vazios capilares da matriz cimento pelo polímero, bem como pela interação química entre algumas partículas do SBR e os íons Ca^{2+} liberados durante o processo de hidratação do cimento. Bureau *et al.* (2001), estudaram principalmente a influência desse polímero nas propriedades mecânicas, verificando melhoras significativas na resistência a compressão.

As dispersões aquosas de poliuretana (DPU's) foram introduzidas no mercado no final dos anos 1960 (NASCIMENTO, 2006) devido aos aspectos ambientais relacionados à redução do uso de solventes orgânicos. Todavia, têm alcançando importância comercial e consumo crescente, devido às propriedades que se aproximam e em alguns casos superam às dos sistemas de dois componentes reativos a base de solventes orgânicos. As DPU's são empregadas em revestimentos têxteis, acabamento de couro, adesivos, revestimentos de pisos, acabamento de fibra de vidro, revestimentos para madeira, borracha e folhas, acabamento de máquinas de escritório e peças de plástico, e como *primer* para metais (SPINARDI JUNIOR, 2001).

A vantagem da DPU é que em seu processo de fabricação não se utiliza solventes orgânicos, consequentemente, diminui a toxicidade. Elas são constituídas de poliuretano/uréias lineares, de alto peso molecular, dispersos em água. Os PU's devem ser modificados para formar dispersões estáveis em água, pela incorporação de grupos (PU ionomérico), que atuam como emulsificantes internos. Tanto grupos aniônicos, catiônicos ou não iônicos podem ser utilizados. Os grupos aniônicos, normalmente são carboxilatos ou sulfonatos. As DPU's não iônicas são preparadas pela introdução no PU de segmentos hidrofílicos de poliéter poli (óxido de etileno) monofuncionais de peso molecular médio (LEE *et al.*, 2005; VILAR, 2004).

vinílico) (VILAR, 2004).

2.4 Adições de Poliuretana em Dispersão Aquosa

Uma dispersão aquosa de poliuretano (DPU) é um sistema coloidal binário no qual as partículas do PU são dispersas em uma fase aquosa contínua. O tamanho de partícula tende a ficar entre 20 – 200 nm, e as partículas têm alta energia superficial, resultando numa elevada tendência para formação do filme depois da evaporação da água. A estabilidade coloidal do DPU é influenciada pela sua distribuição do tamanho de partícula. Basicamente, PUs são hidrofóbicos e o grau de hidrofobicidade é um dos fatores-chaves determinantes da distribuição do tamanho de partícula no DPU. Essas partículas devem ter tamanhos relativamente regulares para formar uma DPU estável. O polímero PU pode ser disperso em água com a ajuda de um colóide protetor, um emulsificante externo ou pela modificação estrutural. Os primeiros dois métodos apresentam algumas desvantagens, porque requerem uma elevada força de cisalhamento para dispersar o polímero, que resulta em partículas grosseiras e em baixa estabilidade da dispersão. Por outro lado, por modificação estrutural, isto é, modificando a cadeia hidrofóbica pela inserção de grupos hidrofílicos, que são chamados de emulsificantes internos, tem-se vantagem sobre os outros métodos:

PU modificado pode ser disperso sob circunstâncias mais brandas;

Dispersões com tamanho de partículas menores são obtidas e a estabilidade da dispersão é conseqüentemente aumentada;

Os filmes formados por essa dispersão apresentam maior resistência a solventes e à água.

Os grupos iônicos presentes no PU a dispersam em água, normalmente produzindo dispersões estáveis. Em água, o efeito estabilizador dos sítios iônicos é devido à formação de diminutas esferas que contêm um núcleo de segmentos agregados hidrofóbicos e uma camada fronteira carregando os grupos iônicos. O resultado é um hidrosol ou dispersão aquosa (CHATTOPADHYAY, 2007).

Dependendo do tipo de emulsificante interno incorporado, as dispersões podem ser classificadas como aniônicas, catiônicas ou não iônicas. As dispersões aniônicas predominam comercialmente e o emulsificante utilizado é um diol com um grupo iônico (carboxilado, sulfonado, ou sal de amônio quaternário). Esses grupos hidrofílicos são neutralizados formando sais.

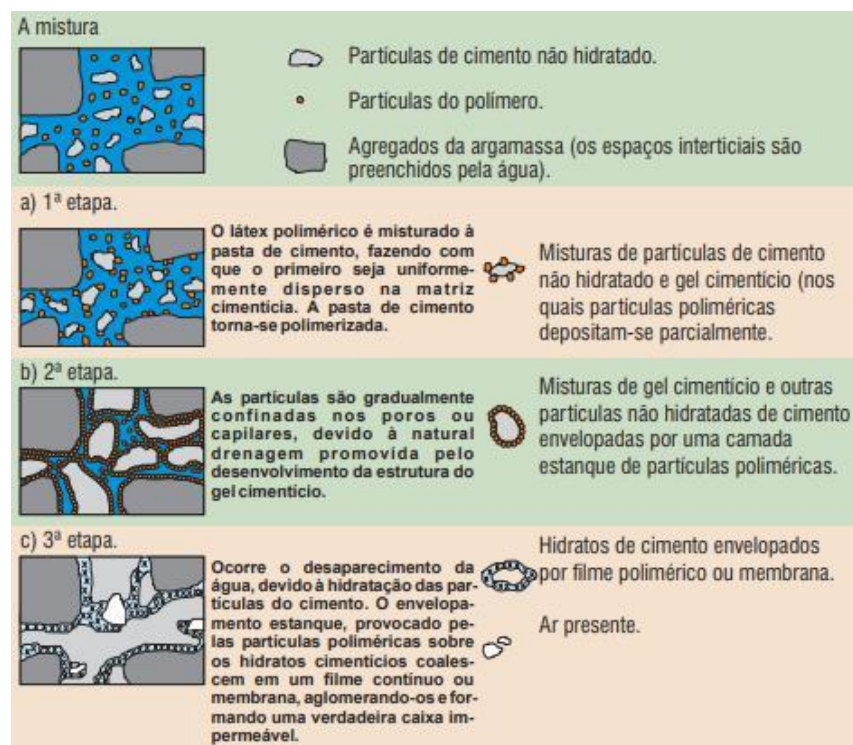
Os látex poliméricos são partículas poliméricas dispersas em meio aquoso. Estes látexes são geralmente, classificados em um dos três tipos de cargas das partículas poliméricas,

que segundo Merlin *et al.* (2005) são determinados pelo tipo de tensoativo utilizado na produção das mesmas, e podem ser catiônica (carregado positivamente), aniônica (carregado negativamente) e não iônica (não carregada). Em geral, estes látices poliméricos são sistemas de copolímeros de dois ou mais diferentes monômeros. Temos como exemplo: látex elastomérico, termoplástico, acrílico, poliuretânico, etc.

O látex é composto de partículas poliméricas esféricas (200 a 500 nm em diâmetro) e pode ter no máximo 50% de sólidos. O uso de látex em cimento Portland vem ocorrendo desde 1920, com o látex de borracha natural adicionado a concreto e argamassa (NELSON, 1990).

A modificação de uma pasta de cimento pela adição de um látex polimérico é governada pela hidratação do cimento e pelo processo de formação de um filme polimérico nas suas fases aglomeradas. O processo de hidratação do cimento normalmente precede o processo de formação do filme polimérico pela coalescência das partículas de polímero no látex polimérico (BLACKLEY, 1997; SAKAI, 1995). Em ambos os casos, uma fase comatriz é formada pela hidratação do cimento e pela formação do filme polimérico, de acordo com o modelo simplificado apresentado na Figura 3.

Figura 3: Modelo simplificado da formação da comatriz cimento-polímero.



Fonte: BATISTA, 2006.

As partículas esféricas de polímero (adicionado ao cimento sob forma de emulsão), independentemente, ocupam a interface entre as partículas do cimento e os hidratos formados em torno das partículas do polímero, após ocorrer o enrijecimento dos aglomerados de cimento (SAKAI, 1995). A dispersão aquosa de poliuretano é um sistema que vem sendo usada devido à preocupação com o meio ambiente. Os poliuretanos têm boas propriedades mecânicas e químicas e estas podem ser ajustadas conforme os constituintes da cadeia, o tamanho do segmento flexível, razão NCO/OH, entre outros parâmetros (JANG *et al.*, 2002).

A extensão de cadeia é uma etapa muito importante no processo da DPU. Dados da literatura mostram que a concentração de extensor de cadeia não influi na formação da partícula quando a adição do pré-polímero na água é seguida de extensão de cadeia depois da dispersão (NANDA *et al.*, 2005). Geralmente, a extensão de cadeia é feita logo após a etapa da dispersão, ou seja, o polímero está em contato com água onde a micela está sendo formada e neste caso a extensão de cadeia pode acontecer, principalmente, na superfície da partícula do que entre as partículas, considera-se também que parte dos NCO livres sofram reação com água (CHEONG *et al.*, 2002; JHON *et al.*, 2000).

2.4.1 Emulsionante interno

Os emulsionantes internos são incorporados por reação química na cadeia do prepolímero possibilitando a sua dispersão em água. A concentração de emulsionante no polímero influencia, para além das propriedades da dispersão final, o processo de dispersão em água (FREITAS, 2011). Os grupos hidrofílicos dos emulsionantes podem ser de natureza iônica ou não iônica. No primeiro caso podem ainda subdividir-se em aniônicos e catiônicos. A estabilidade das dispersões baseadas em emulsionantes iônicos é justificada pela repulsão eletrostática entre as partículas. A repulsão eletrostática tem origem nos grupos iônicos que formam a camada elétrica dupla na superfície das partículas. No caso dos emulsionantes internos não iônicos, as partículas são estabilizadas por cadeias de um composto hidrofílico. A Figura 4 mostra partículas estabilizadas por emulsionantes internos.

Figura 4: Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (a) aniônico, (b) catiônico e (c) não iônico.



Fonte: FREITAS, 2011.

É importante que a hidratação do cimento e a formação do filme polimérico originem uma fase monolítica, onde o cimento e o polímero se interpenetrem no processo de formação da microestrutura, inicialmente as partículas do polímero são uniformemente dispersas na fase líquida. Parte do cimento começa a formar os primeiros produtos de hidratação, originando o gel de cimento. Após a água ser consumida pela hidratação do cimento, as partículas do polímero, gradualmente, se aglomeram no sistema capilar de poro, formando uma camada fina empacotada na superfície dos produtos de hidratação e nos grãos de cimento não hidratados. Finalmente, com a remoção da água, as partículas de polímero coalescem em filmes contínuos para formar uma rede, que penetra nas fases hidratadas e as une. (FREITAS 2011).

2.4.2 Emulsionantes Internos Aniônicos

Os emulsionantes internos aniônicos são estruturalmente mais apropriados para a síntese de DPU, dado que conferem maior estabilidade à dispersão, o que justifica a sua vasta aplicação nos produtos disponíveis no mercado. A escolha do emulsionante interno é feita de acordo com os requisitos da aplicação final, uma vez que, o grupo iônico predominante afeta várias propriedades (estabilidade da formulação, adesão, absorção de água e a estabilidade eletrolítica) (MARKUSCH, 1990).

De acordo com a literatura, os emulsionantes internos aniônicos mais utilizados são compostos que originam grupos carboxilato ou sulfonato. Os mais referidos são o ácido dimetilol propiônico (DMPA), o ácido N-(2-aminoetil)-2 aminoetano sulfônico (AAS). Recentemente surgiram algumas referências ao ácido dimetilol butanóico (DMBA).

Entre os emulsionantes aniônicos utilizados, o DMPA é o mais referido. Apresenta a grande vantagem de o grupo COOH estar localizado numa posição estereoquímica que

favorece a sua proteção, impedindo a reação deste com os grupos isocianato. A dispersão em água é feita após a ativação dos grupos iônicos por neutralização com uma amina (MARKUSCH, 1990).

Existem alguns estudos que comparam a influência do DMPA e AAS nas propriedades finais das DPU's (MARKUSCH, 1990). Os resultados indicam que as DPU's que contêm AAS têm maior estabilidade eletrolítica, enquanto as DPU's à base de DMPA produzem filmes com dureza e resistência à abrasões superiores.

2.4.3 Emulsionantes Internos Catiônicos

Os emulsionantes internos catiônicos funcionam de forma semelhante aos emulsionantes aniônicos sendo, contudo, pouco utilizados e referidos na literatura (SUNDAR *et al.*, 2004).

Em geral, este tipo de emulsionantes contém aminas terciárias. Os grupos aminas são convertidos em cátions por adição de ácidos fortes (protonação) ou agentes alquilantes (quaternização) (PERES-LIMIÑANA *et al.*, 2005). Os compostos mais utilizados como emulsionantes internos catiônicos são a N-metil dietanolamina (NMDEA) e a trietanolamina (TEA).

2.4.4. Emulsionantes Internos Não iônicos

O emulsionante interno não iônico mais utilizado na síntese de DPU é o poli (óxido de etileno) (PERES-LIMIÑANA *et al.*, 2005). Comparativamente com os emulsionantes iônicos, este tipo de emulsionante não é muito utilizado dado que exige uma incorporação elevada de poli (óxido de etileno) na cadeia molecular do poliuretano de forma a garantir uma dispersão estável.

2.5 Pastas de cimento contendo polímero

A partir de 1950, nos EUA, o látex acrílico, definido como uma dispersão aniônica de um copolímero acrílico e passou a ser estudado como modificador de argamassas e concretos de cimento Portland com o objetivo de alterar suas propriedades mecânicas originais (NÓBREGA, 2009). Essa modificação com os acrílicos que, de uma maneira geral, podem ser definidos como uma família de resinas oriundas da polimerização do ácido acrílico, resulta em

alterações nas propriedades do concreto curado. O mecanismo pelo qual a adição destes polímeros interagem com os principais elementos do cimento como silicatos e aluminatos, durante a reação de hidratação, é de grande importância no estudo de sua degradação pois tendem a aumentar sua durabilidade. Os polímeros podem atuar de diversas formas quando misturados ao cimento Portland. Algumas de suas aplicações são como aceleradores de pega, retardadores de pega, plastificantes, superplastificantes, espumantes, antiespumantes, impermeabilizantes, estendedores, dispersantes, controladores de filtrado, etc. (THOMAS *et al.*, 2004; NELSON *et al.*, 1990).

Para um bom entendimento do mecanismo de mistura entre o cimento Portland, a água e algum tipo de polímero, deve-se ter em mente que duas importantes e necessárias reações químicas ocorrerão: a hidratação do cimento Portland e o processo de polimerização. A modificação de uma pasta de cimento pela adição de um látex polimérico é governada pela hidratação do cimento e pelo processo de formação de um filme polimérico nas suas fases aglomeradas (NASCIMENTO, 2006).

Em alguns casos, a polimerização não ocorre, como é o caso de polímeros lançados na forma de pré- polímero e/ou na forma de latex (NÓBREGA, 2006). Mas de um modo geral, as duas reações ocorrem e, em princípio e hipoteticamente, pode-se supor que uma reação não interferirá na outra. Contudo, como a água é uma molécula fortemente polar, tal hipótese não será corroborada. Esta questão leva a uma aparente contradição: o cimento Portland (material anidro) só hidrata na presença de água e o processo de polimerização é retardado e até bloqueado pela presença da água (material polar), que não funciona como um catalisador do processo de polimerização. Embora as duas situações sejam verdadeiras, a mistura destes dois materiais resulta na hidratação do cimento Portland acompanhada da polimerização parcial do polímero.

O cimento Portland, não apresenta tenacidade significativa, isto leva à conclusão óbvia de que, se o processo de polimerização não ocorre em sua totalidade, algumas cadeias poliméricas são formadas e são elas, especificamente, que incrementam a tenacidade do material, principalmente quando submetido a esforços de tração que despertam, conseqüentemente, tensões de tração. Estes resultados parciais revelam uma conclusão, *a priori*, interessante: não é necessário que haja a completa polimerização para que se ganhe tenacidade e resistência à tração, pois apenas uma fração deste processo é suficiente para um incremento desejado destas propriedades (BEZERRA, 2006).

2.6 Geopressões

No início da produção e prospecção de petróleo, os poços eram perfurados em profundidades moderadas, e geralmente o entendimento das forças geológicas em uma região era desenvolvido a cada região produtora, na base do erro e acerto (MOOS, 2006). Desde então, os poços tem ficado cada vez mais caros e complexos, tanto por causa das maiores profundidades atingidas, quanto devido ao acesso a zonas de altas temperaturas, altas pressões e altas tensões. Por outro lado, muitas zonas possuem o problema contrário: sua pressão de fratura é bastante inferior ao comum, levando a problemas severos durante as operações de perfuração e cimentação dos poços.

A composição de todas as tensões atuantes sobre uma rocha forma o chamado estado de tensões que, em certas condições, poderá levar à falha da rocha. Essa definição é de fundamental importância para o projeto e execução da perfuração do poço, uma vez que irá determinar os limites de pressões aos quais o poço poderá ser submetido. As pressões que levam à falha da rocha são chamadas pressão de colapso e pressão de fratura (ROCHA, 2009).

A pressão de fratura é a pressão que leva à falha da rocha por tração. A fratura pode ocorrer tanto em função da utilização de um baixo peso de fluido de perfuração, levando a uma falha devido à fratura inferior, quanto por alto peso de fluido de perfuração, ocorrendo uma falha por fratura superior. Em uma determinada profundidade, a pressão de fratura seria matematicamente igual à tensão de compressão da rocha (pressão de *overburding*) somada à pressão de poros. As consequências operacionais são desmoronamentos ou a perda de fluido de perfuração para a formação, conhecida por perda de circulação (ROCHA e AZEVEDO, 2006).

Em zonas produtoras rasas, como é o caso de boa parte dos poços do Nordeste Brasileiro, a pressão de *overburden* é muito baixa, o que leva a pressões de fraturas muito mais baixas do que o normal. Somado à possibilidade de existirem zonas naturalmente fraturadas, a importância de pastas cimentantes de baixa densidade é evidente (ARAÚJO FILHO, 2012).

2.7 Condições de poço para aplicação de pastas de cimento leves

A escolha dos materiais que farão parte da composição da pasta de cimentação depende exclusivamente das condições do poço as quais esta pasta estará submetida, tais como, pressão, temperatura e tipo de formação. O projeto e execução de perfuração de um poço devem levar em consideração o estado de tensões atuantes sobre a rocha perfurada, que

definirão os limites de pressão que não levarão à falha da rocha. As pressões que levam a rocha à falha são denominadas: pressão de colapso (falha da rocha por cisalhamento decorrente de tensões de compressão) e pressão de fratura (falha da rocha por tração) (ROCHA e AZEVEDO, 2009).

Os problemas de perdas de circulação na cimentação de poços ocorrem quando estes poços estão localizados em formações altamente permeáveis com as características citadas. Por isso a massa específica de uma pasta de cimentação é limitada pela pressão de poros e de fratura da formação rochosa. Desta forma, a massa específica da pasta deve ser superior à pressão correspondente à pressão de poros para impedir a invasão de fluidos da formação para o poço e inferior a pressão equivalente à pressão de fratura, para evitar a fratura da formação e a consequente invasão da pasta para o interior da formação (MIRANDA, 2008).

Variações bruscas de porosidade e/ou permeabilidade não são observadas ao longo da extensão de reservatórios de petróleo convencionais. Já os reservatórios naturalmente fraturados (RNF), possuem dupla porosidade que é composta por uma rocha matriz e por um sistema de fraturas e fissuras naturais.

2.8 Pastas leves de cimento

Em geral, reservatórios mais "rasos" têm a tendência a fraturar mais facilmente, pois possuem baixo gradiente de fratura, ou seja, as fraturas são formadas mesmo com colunas hidrostáticas de fluido relativamente baixas. Essas zonas de baixo gradiente de fratura são particularmente mais comuns em zonas onshore, como no Rio Grande do Norte. Um dos momentos mais propícios para a ocorrência de fraturas é durante a cimentação do poço, ao se utilizar uma pasta cimentante de densidade superior ao máximo permitido pela estrutura rochosa. Além disso, em zonas já naturalmente fraturadas, o uso de cimentos comuns causa perda de fluido para a formação, o que pode dar causa a cimentações falhas (ARAÚJO FILHO, 2012).

Existem várias maneiras de formular pastas de cimento com baixa densidade. Uma delas é a utilização de materiais estendedores. As pastas leves são utilizadas em poços com baixo gradiente de fratura com problemas significativos de perda de circulação, zonas depletadas ou reservatórios naturalmente fraturados. Para escolher espumantes e estabilizantes adequados para cimento, deve-se considerar eficiência, estabilidade, compatibilidade, efeitos na resistência e na permeabilidade, custo, segurança, entre outros fatores. Os produtos selecionados devem ter estabilidade química em condições severas de pressão e temperatura,

além de suportar ambientes alcalinos em face da fase aquosa da pasta. A espuma gerada deve se manter estável até a pega da pasta (HENGST e TRESSLER, 1983).

2.9 Estendedores

Os estendedores devem cumprir dois requisitos quando adicionados às pastas de cimento: reduzir as densidades das pastas e aumentar seu rendimento.

A utilização de estendedores proporciona uma economia do cimento e aumento do rendimento uma vez que a quantidade necessária de cimento é diminuída através da substituição de parte do cimento pelo estendedor. Os estendedores são materiais que possuem uma densidade menor que a do cimento, ou seja, menor que $3,14 \text{ g/cm}^3$. A redução da densidade das pastas traz redução nas pressões envolvidas durante a cimentação e previne, por exemplo, indução de perda de circulação e fraturamento de rochas frágeis, além de ter a vantagem de suprimir a cimentação em estágios. O aumento no rendimento das pastas se dá pela redução do consumo do cimento (NELSON *et al.*, 1990). Esses materiais diminuem a densidade da pasta por um desses três métodos:

- Os estendedores físicos ocupam o lugar do cimento diminuindo a densidade total da mistura, por exemplo: bentonita e vermiculita.

- Os estendedores químicos (e alguns estendedores físicos) absorvem água permitindo que mais água seja adicionada à mistura diminuindo a densidade da pasta sem formar água livre, por exemplo: silicato de sódio.

- Os gases são usados para produzir pastas com densidade extremamente baixas ao mesmo tempo que retém resistência à compressão aceitáveis.

2.9.1 Estendedores físicos

A bentonita possui 85% de esmectita, um material argiloso e possui propriedade usual de se expandir várias vezes quando em contato com água o que aumenta a viscosidade e a força gel das pastas, além de sua estabilidade por manter os sólidos suspensos (NELSON *et al.*, 1990).

A vermiculita em seu estado natural tem poucas aplicações. Entretanto, depois que é expandida ela se torna um material de baixa densidade com excelentes propriedades.

2.9.2 Estendedores químicos

O silicato de sódio (Na_2SiO_3) reage com o carbonato ou cloreto de cálcio formando

gel silicato, o qual por ser viscoso permite a adição de excesso de água. O silicato de sódio é mais usado do que as argilas como estendedor, sendo normalmente pré-misturado ao cimento. O mesmo é um acelerador, reduzindo a eficiência de retardadores e controladores de filtrado (GOUVÊA *et al.*, 2012).

2.9.3 Gases como estendedores

A utilização de gás na pasta de cimento geralmente nitrogênio, inclui produtos químicos para melhorar a formação e estabilidade da espuma. Mas, o uso de nitrogênio necessita de uma logística bastante apurada para a execução da nitrogação da pasta de cimento.

NELSON e GUILLOT (2006) classificam os materiais estendedores da seguinte forma: argila, silicato de sódio, pozolanas (terra diatomácea e sílicas), partículas leves (perlita expandida, gilsonita, cinza volante, cimentos leves, carvão pulverizado e microesferas) e nitrogênio.

2.9.4 Microesferas de vidro

Microesferas ocas de vidro são constituídas por uma parede fina composta por borossilicato, que confere ao produto estabilidade química e resistência às altas temperaturas e à água. As esferas de vidro são apresentadas em faixas granulométricas de 20 a 200 μm com espessura de parede de 0,5 a 2,0 μm . Elas são classificadas em graus conforme sua resistência à pressão hidrostática. São comuns as que resistem a até 5.000 psi, havendo, porém graus especiais, com paredes mais espessas, que resistem a até 10.000 psi. As esferas de vidro são raramente usadas devido ao seu elevado custo, muito superiores ao das esferas de cerâmica (GOUVÊA, 2012).

2.9.5 Microesfera de cerâmica

A microesfera cerâmica também denominada cenosfera, apresenta a sílica e a alumina como seus principais constituintes. De acordo com Nelson e Guillot (2006), a massa específica aparente deste material varia entre 0,60 e 0,90 g/cm^3 (5,0 – 7,5 lb/gal). Além disso, a distribuição do tamanho dos grãos da microesfera cerâmica varia entre 20 – 500 μm , a espessura de sua parede é cerca de 10% de seu raio e o gás em seu interior é uma mistura de CO_2 e N_2 . O uso deste material não é recomendado para poços cuja pressão exceda a 31 MPa (4500 psi). Reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) resultando na formação do silicato de cálcio

hidratado (C-S-H). O silicato de cálcio hidratado constitui de 50 a 60 % do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland bem hidratada, sendo principal responsável pelas propriedades mecânicas da pasta (SMITH, 2003).

2.10 Poros na pasta de cimento

Espuma de cimento é um sistema trifásico (líquido/ar/sólido) com diversos fenômenos que ocorrem nas interfaces. Este sistema está em evolução constante porque depende da reorganização de poros que podem crescer, encolher, ou coalescer, e de reações químicas que ocorrem no cimento. Tais sistemas são difíceis de caracterizar porque as espumas são fortemente afetadas pelo processo de mistura.

A pressão é um fator a ser bem observado, pois pressões mais elevadas promovem a formação de um menor número de poros.

Além da pressão, muitos outros parâmetros devem ser considerados. Espuma de cimento sob condições de campo em larga escala são mais estáveis que em condições laboratoriais devido a utilização de altas taxas de cisalhamento e alta pressão. Além disso, as espumas não são reprodutíveis (MONSALVE e SCHECHTER, 1984), porque é quase impossível reproduzir duas amostras com a mesma distribuição de tamanho da bolha (BSD- Bubble size distribution).

A pasta de cimento com espuma oferece as seguintes vantagens (GOUVÊA, 2012):

- Melhor aderência revestimento-cimento-formação e isolamento hidráulico: Na pasta convencional, à medida que ocorre a hidratação do cimento, ocorre uma perda de hidrostática, diminuindo as forças de contato revestimento-cimento-formação. Com a pasta de cimento com espuma a perda de hidrostática causa uma expansão dos poros de gás, o que mantém o grau de contato revestimento-cimento-formação.

- Eliminação de perda de circulação: A baixa densidade, associada a baixos coeficientes de fricção e a propriedades tixotrópicas torna a pasta de cimento com espuma ideal para zonas de perda de circulação, fraturas ou cavernas.

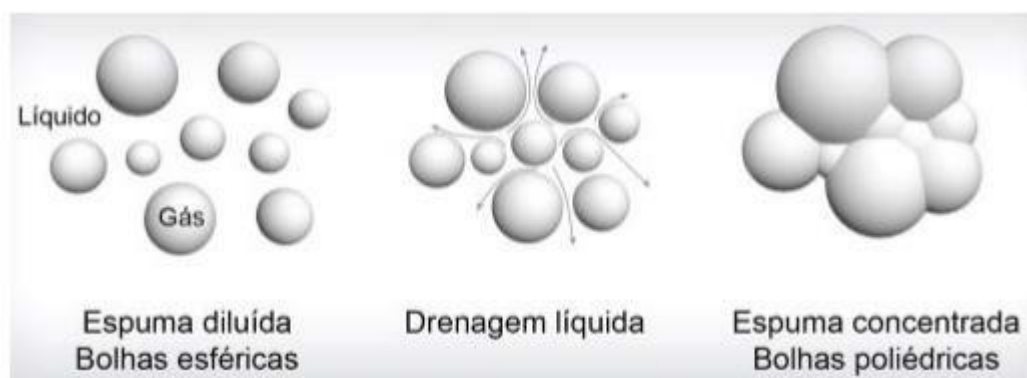
- Isolamento térmico: pastas de cimento com espuma, termicamente estabilizadas (até 572°F), são excelentes para cimentações de poços de injeção de vapor, combustão “in situ” e geotérmicos, devido a suas elevadas porosidades e baixa permeabilidade.

2.11 Estabilidade das espumas

Podem-se definir espumas como dispersões de gás em meio líquido, onde as espumas

podem estar diluídas ou concentradas. As espumas diluídas são aquelas onde se encontram poros de gás quase esféricos distribuídos entre filmes espessos num meio líquido viscoso. Já as concentradas possuem uma fase gasosa predominante sobre a fase líquida, onde os poros são separados por finos filmes da fase líquida, agrupando-se em formas poliédricas. A estrutura ou estado de espuma concentrada pode derivar de uma espuma diluída por drenagem líquida dos filmes ou da baixa viscosidade da fase líquida (SHAW, 1992), como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Espuma diluída tornando-se concentrada após drenagem líquida.



Fonte: SHAW, 1992.

A espuma é transitória e não se mantém em líquidos puros. Para estabelecer a espuma neste caso, é necessário um agente espumante (surfactante). As espumas geralmente são instáveis e sua estabilidade depende de dois fatores principais: a tendência de drenagem dos filmes líquidos, tornando-se finos e a tendência de ruptura desses filmes devido a perturbações aleatórias. Normalmente as espumas tendem a colapsar e retornar ao estado líquido, de menor estado energético. Os surfactantes reduzem a tensão superficial entre o gás e o líquido devido à sua forte adsorção à superfície dos poros, conferindo-lhes maior elasticidade e opondo-se ao referido colapso (SHAW, 1992).

2.12 Fatores que afetam a estabilidade das espumas

Além da elasticidade de superfície, existem outros fatores que favorecem a estabilidade da espuma, como viscosidade de superfície, viscosidade bulk, repulsões elétricas e difusão de gás (BIKERMAN, 1973).

A viscosidade de superfície é responsável pelo estado concentrado, desacelerando a drenagem da fase líquida entre os poros, prolongando um pouco a vida da espuma até um ponto crítico onde ela se desestabiliza e então passa a ser mais rica em gás, com poros bem adjacentes, aparentes e poliédricos.

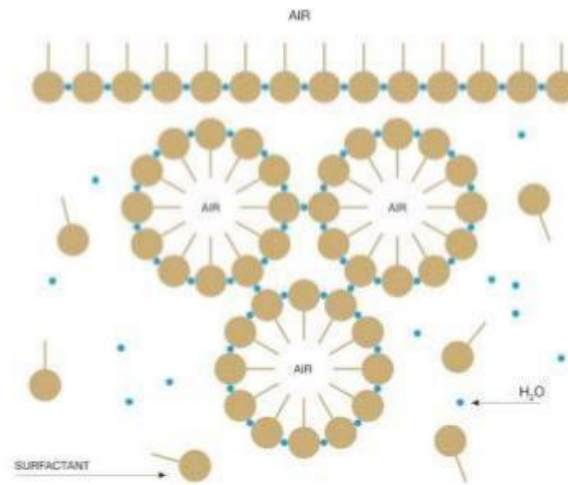
A viscosidade da fase líquida é responsável por quase cessar a drenagem líquida, prolonga a estabilidade das espumas, levando-as ao estado diluído, mais estável (BIKERMAN, 1973). A este estado, comumente e mais apropriadamente, é dado o nome de incorporação de ar. À medida que a drenagem líquida prossegue, as paredes dos poros vão se afinando e os poros vão se aproximando. Esta aproximação chega a um nível crítico, levando as extremidades de mesma polaridade das moléculas dos surfactantes a se repelirem. Este mecanismo é promovido pelos grupos surfactantes aniônicos e catiônicos e previnem que o afinamento das paredes dos poros prossiga devido à drenagem.

Quando a espuma é recém-formada, os poros dentro da fase líquida possuem tamanhos bem variados. Os menores possuem uma pressão interna maior que os poros maiores, então ocorrerá uma tendência de difusão do gás dos poros menores para as maiores através da fase líquida, numa tendência de equilíbrio termodinâmico do sistema. Os surfactantes adsorvidos nas paredes dos poros reduzem a difusão do gás.

2.13 Incorporador de ar

Durante o processo de mistura das pastas de cimento sem aditivos, ocorrerá sempre introdução de poros devido à presença natural de ar no cimento. Esses poros coalescem e formam conjuntos instáveis que migram e se perdem na superfície da pasta; permanecendo na pasta poros com diâmetros menores. Já a incorporação de ar devido à ação do aditivo incorporador de ar (IAR), decorre do aprisionamento deste ar presente no cimento através da ligação das moléculas de água com o radical polar do aditivo (BAUER, 2000), como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6: Formação dos poros com a ação do surfactante.



Fonte: Adaptado de BAUER, 2000.

Os agentes espumantes são usualmente surfactantes aniônicos, ao passo que estabilizadores de espuma podem ser surfactantes, poliméricos e inclusive sólidos (ROZIÈRES e GRIFFIN, 1990). O aditivo incorporador de ar não é propriamente um agente estendedor. Ele é um surfactante que promove a redução da tensão superficial ar/água, possibilitando a introdução de pequenos poros de ar no cimento.

Esses materiais tem a finalidade de incorporar ar na pasta de cimento para aumentar a plasticidade por diminuir o atrito entre os sólidos, diminuem a permeabilidade e reduzem também a segregação e exsudação.

Para escolher espumantes e estabilizantes adequados para cimento, deve-se considerar eficiência, estabilidade, compatibilidade, efeitos na resistência e na permeabilidade, custo, segurança, entre outros fatores. Os produtos selecionados devem ter estabilidade química em condições severas de pressão e temperatura, além de suportar ambientes alcalinos em face da fase aquosa da pasta. A espuma deve se manter estável até a pega da pasta (HENGST e TRESSLER, 1983).

O FAC (Fator água/cimento) tem influência não somente sobre o teor de ar incorporado, mas também sobre a distribuição dos poros. Verifica-se que quanto menor for o fator água/cimento, maior será a porcentagem de partículas de menor diâmetro (BAUER, 2000).

O incorporador de ar ou estabilizador de espuma (uma das nomenclatura utilizadas para IAR) no estado líquido melhora a logística e flexibilidade principalmente na cimentação primária. (DOAN et al, 2016).

2.13.1 Vantagens do uso de incorporador de ar

A incorporação de ar pela ação do aditivo diminui a densidade da pasta e garante uma distribuição uniforme dos poros de ar por toda a pasta de cimento. As pastas podem apresentar boa resistência à compressão desenvolvida em tempo razoável; provocar menor dano em formações reativa a água (BOZICH *et al.*, 1984) e reduzir a criação de micro anular por fluxo de gás (TINSLEY *et al.*, 1980; HARTOG *et al.*, 1983). Além do mais, a adição dos poros de ar tem pouco efeito no tempo de pega das pastas, o que permite variar a densidade conforme necessário.

2.13.2 SR: Superplastificante de resinas naturais (líquido)

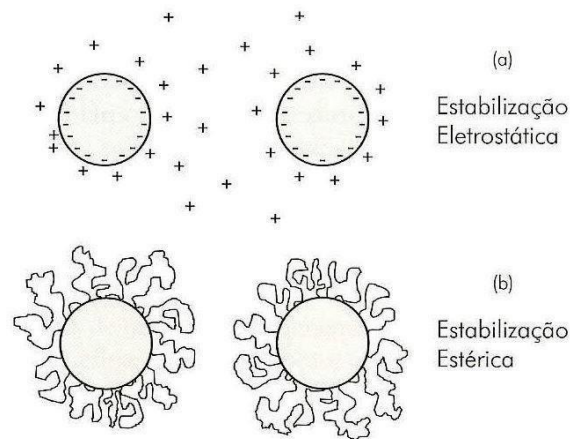
Superplastificante é um aditivo que possui resinas de alto desempenho que formam microporos estáveis e bem distribuídas. Alguns superplastificantes resultam no aumento de espaços vazios daí a sua utilidade na incorporação de ar. Os superplastificantes são também conhecidos como redutores de água de alta eficiência. Deve-se determinar o teor ótimo de superplastificante para a mistura. O uso deste aditivo químico em excesso pode agravar os fenômenos de exsudação e segregação no concreto fresco (RONCERO, 2000). Os superplastificantes de segunda geração são os aditivos químicos redutores de água que predominam na confecção de pastas de cimentação para poços de petróleo e permitem a redução de água da mistura em até 30%.

O uso de superplastificantes faz com que as forças de repulsão entre as partículas sejam predominantes, permitindo a formação de uma mistura dispersa e homogênea. As interações entre os superplastificantes e as partículas de cimento podem ser químicas ou físicas. As interações químicas proporcionam alterações na composição da solução aquosa e na morfologia dos hidratos formados. Segundo Roncero (2000), as interações químicas abrangem: a absorção química das moléculas de superplastificante pelas partículas de cimento, a interação do superplastificante com os sítios mais reativos da partícula de cimento.

As interações físicas, que apresentam o papel mais importante durante o processo de dispersão das partículas de cimento (RONCERO, 2000), ocorrem quando a adsorção das moléculas de superplastificante na superfície das partículas de cimento age por meio de forças repulsivas, tanto de origem eletrostática como de origem estérica. Na Figura 7 pode-se verificar os mecanismos físicos. O mecanismo físico de estabilização eletrostática é um mecanismo de repulsão ocasionado a partir da adsorção das moléculas do superplastificante na superfície das

partículas de cimento, alterando o potencial elétrico dessas partículas pela formação de uma dupla camada elétrica ao seu redor. O mecanismo físico de estabilização estérica proporciona a repulsão física entre as partículas.

Figura 7: Ilustração dos mecanismos de repulsão entre partículas (a) eletrostática, (b) estérica.



Fonte: PANDOLFELLI *et al.*, 2000.

2.14 Permeabilidade da pasta de cimento

Em uma pasta endurecida de cimento, o tamanho e a continuidade dos poros a qualquer ponto, durante o processo de hidratação irão controlar o coeficiente de permeabilidade. A água adicionada é indiretamente responsável pela permeabilidade da pasta endurecida de cimento, porque seu teor determina primeiramente o espaço total e após o espaço vazio, depois que a água for consumida pelas reações da hidratação do cimento ou evaporação para o ambiente (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Na pasta de cimento hidratado, a água pode estar presente sob muitas formas, classificadas dependendo da facilidade com que podem ser removidas. Essa classificação é útil na compreensão das variações de volume da pasta de cimento que estão associados a água retida nos poros pequenos.

A combinação de relação água/cimento e grau de hidratação determinam a porosidade da pasta de cimento hidratado. A porosidade e o inverso da porosidade (relação sólido/espaço) estão relacionados exponencialmente tanto a resistência como a permeabilidade do material (MEHTA e MONTEIRO, 1994). É óbvio que o tamanho e a continuidade dos poros na estrutura do sólido determinam a sua permeabilidade. Tanto a resistência quanto a permeabilidade da pasta de cimento estão intimamente relacionados a porosidade capilar e a relação sólido-espaço. Com o prosseguimento da hidratação, o espaço vazio entre as partículas

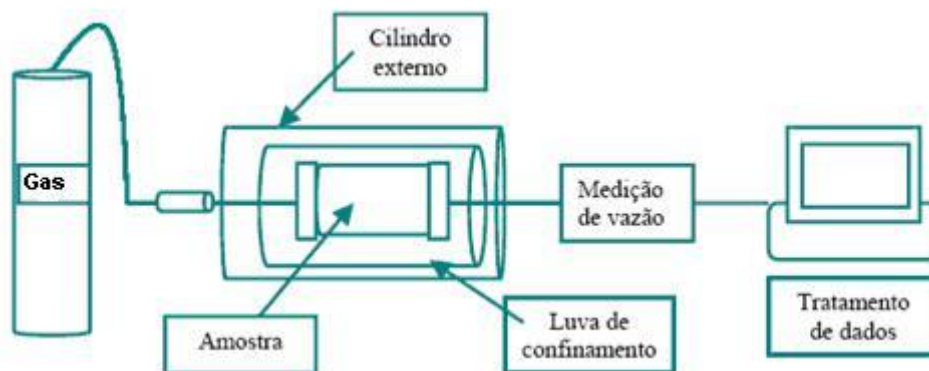
de cimento originalmente distintas começa a ser preenchido gradativamente pelos produtos de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Não é a porosidade total, mas a distribuição do tamanho dos poros que controla efetivamente a resistência, a permeabilidade, e as variações de volume em uma pasta de cimento endurecida. A distribuição do tamanho dos poros é afetada pela relação água/cimento. Os poros grandes influenciam, sobretudo, a resistência à compressão e a permeabilidade; os poros pequenos influenciam mais a retração por secagem e a fluência.

Em geral, quando a relação água/cimento é alta e o grau de hidratação é baixo, a pasta de cimento terá alta porosidade capilar; ela conterá um número relativamente elevado de poros grandes e bem conectados e, portanto, o seu coeficiente de permeabilidade será alto. À medida que a hidratação progride, a maioria dos poros serão reduzidos a um pequeno tamanho e também perderão suas interconexões; desse modo, a permeabilidade diminui (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Teoricamente, a introdução de partículas de agregado com baixa permeabilidade em uma pasta de cimento deveria diminuir a permeabilidade do sistema (especialmente em pastas com alta relação água/cimento nos estágios iniciais, quando a porosidade capilar é alta) porque as partículas de agregado deveriam interceptar os canais de fluxo dentro da matriz da pasta de cimento. Comparados com a pasta de cimento pura, portanto, argamassa ou concreto com a mesma relação água/cimento e grau de maturidade, deveriam apresentar um coeficiente de permeabilidade menor. Dados experimentais indicam que a adição de agregados a uma pasta de cimento ou argamassa aumenta consideravelmente a permeabilidade; na verdade, quanto maior o tamanho do agregado, maior o coeficiente de permeabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Um permeabilímetro para cimento deve ser capaz de: (a) confinar uma amostra de cimento curada em um suporte de amostra, (b) deslocar gás ou líquido através da amostra sob pressão, e (c) medir ou registrar a pressão e a taxa de fluxo através da amostra. Existe uma variedade de permeabilímetros disponíveis que podem ser usados para realizar esse teste. A Figura 8 mostra um desenho esquemático de um permeabilímetro. Um permeabilímetro deve consistir de: um suporte para amostra, meio pressurizante e dispositivo de medição e registro. A pressão deve ser aplicada por ar comprimido, nitrogênio ou outro gás seguro e adequado para manter a pressão constante. Para permeabilidade a gás, o mesmo é transmitido sob pressão através da amostra de cimento. No caso de medidas de permeabilidade a líquido, um gás é usado para deslocar o líquido contido num reservatório em direção à amostra de cimento (NASCIMENTO, 2006).

Figura 8: Esquema de funcionamento do permeabilímetro.



Fonte: Nascimento, 2006.

2.15 Planejamento Experimental

Werkema e Aguiar (1996) enfatizam que, para realizar um experimento de forma eficiente, deve ser utilizada uma abordagem científica para o seu planejamento. Esta abordagem é feita através do termo planejamento estatístico de experimentos, que se refere, ao procedimento de planejar um experimento. A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis.

Usando o planejamento de experimentos, os pesquisadores conseguem extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, fazendo um número mínimo de experimentos. Consequentemente, consegue-se melhorar ou aperfeiçoar sistemas, processos e produtos, podendo assim diminuir o número de ensaios necessários, agilizando o processo e reduzindo custos (MONTGOMERY, 2009).

2.15.1 Planejamento Fatorial Completo

São aqueles que incluem todas as combinações de vários conjuntos de tratamentos ou fatores. O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Normalmente codificam-se os níveis dos fatores com os sinais (+) atribuídos ao nível superior e (-) atribuído ao nível inferior. Podem ser completos ou fracionados. Um experimento fatorial completo ocorre quando todas as possíveis combinações de níveis dos fatores são testadas. Um experimento fatorial fracionado ocorre quando apenas uma fração do fatorial completo é testada (WERKEMA e AGUIAR, 1996).

De um modo geral, o planejamento fatorial completo pode ser representado por n^k , em que “k” é o número de fatores e “n” é o número de níveis escolhidos (BARROS NETO *et al.*, 2001).

O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três, já que o uso de mais variáveis aumentaria de forma significativa o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento (MONTGOMERY e CALADO, 2003).

2.15.2 Superfície de resposta

A metodologia de superfícies de respostas (MSR) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO *et al.*, 2001).

A metodologia de superfície de resposta utiliza dados quantitativos de um desenho experimental adequado para determinar e simultaneamente solucionar equações multivariadas. Essas equações podem ser representadas graficamente como superfícies de resposta, que podem ser usadas de três formas: descrever como as variáveis em teste afetam as respostas; para determinar as interrelações entre as variáveis em teste; e para descrever efeitos combinados de todas as variáveis em teste sobre a resposta, MONTGOMERY (1984).

Capítulo 3

Estado da arte

3. ESTADO DA ARTE

O uso de látex em pastas de cimento para poços de petróleo só aconteceu a partir de 1957, bem depois da sua utilização em concretos. Nesse ano, Rollins e Davidson estudaram o desempenho das pastas de cimento quando se acrescentou látex na água de mistura. Eles concluíram que a adição de látex à pasta diminuiu a taxa de perda de filtrado, melhorou a durabilidade e propriedades reológicas, seguido de uma redução na quantidade de água a ser adicionado à mistura, devido à porcentagem de água já presente na solução do látex (NELSON, 1990).

DING *et al.* (2001) estudaram a ação do látex PVA em pastas de cimento Portland. Em seus resultados foram verificados que com o aumento da concentração do látex na pasta, há uma considerada diminuição da resistência mecânica, além da formação de filme polimérico sobre os grãos de cimentos.

SILVA *et al.* (2001) aditivaram pastas de cimento Portland com Poliuretana aniônica aquosa e poliuretana em pó redispersível em baixas concentrações (0,1 %; 0,5 %; 1 % aquosa e 0,1 %; 1 %; 2 % e 3 % em pó). Foi visto que em ambos os tipos de PU, com aumento da concentração, há uma diminuição na resistência à compressão, aumento da viscosidade e uma diminuição da sedimentação das pastas. Apenas a poliuretana em pó diminuiu a permeabilidade das pastas.

CHATTERJI (2003) estudaram a resistência ao congelamento-descongelamento de todos os materiais à base de cimento é melhorada pela incorporação de um sistema de poros de ar neles. Neste artigo, uma versão modificada e ampliada do modelo de Helmuth's de penetração de gelo em concreto é utilizado para explicar a ação de poros de ar.

MONTE *et al.* (2003) alertaram para a necessidade de se controlar as propriedades das argamassas de revestimento que fazem uso de aditivo incorporador de ar, dadas as variabilidades dos efeitos para os diferentes produtos disponíveis no mercado. Os autores sugerem o controle do teor de ar incorporado através da análise da densidade de massa no estado fresco.

MOUNANGA *et al.* (2008) estudaram sobre a incorporação de resíduos de espuma de poliuretana (PUR) em misturas de cimento para a produção de concreto leve. Propõe-se primeiro um método semi-empírico para prever a densidade de misturas de concreto à base de espuma PUR frescas. Foram preparadas e caracterizadas sete misturas de concreto contendo várias frações de volume de espuma de PUR (de 13,1% a 33,7%) e duas misturas de concreto de referência (sem espuma de PUR). Em particular, foram determinadas as suas propriedades térmicas e mecânicas. Isto permitiu quantificar a influência da fração de volume de espuma de PUR sobre estes parâmetros. Alguns espécimes foram mantidos sob água durante 28 dias, enquanto os outros foram secos ao ar. A condutividade térmica e a resistência à compressão do concreto espuma PUR foram, respectivamente, 2-7 vezes e 2-17 vezes menores que as da mistura de referência, dependendo da fração volumétrica da espuma PUR e das condições de cura.

FRAJ *et al.* (2010) estudaram as propriedades mecânicas e os parâmetros de durabilidade de concretos agregados leves incorporando resíduos de espuma rígida de poliuretana como agregados grosseiros (8/20 mm). A influência, tanto da incorporação crescente de resíduos de espuma de poliuretana, como da presença de superplastificante, sobre a trabalhabilidade, densidade aparente, perda de massa, retração por secagem, resistência à compressão, módulo dinâmico de elasticidade, porosidade total, permeabilidade ao gás e coeficiente de difusão de cloreto dos diferentes concretos, foram investigados e analisados. Os resultados mostraram que o uso de resíduos de espuma de poliuretana permitiu reduzir em 29-36% a densidade seca do concreto em comparação com o do concreto de peso normal (sem resíduos de espuma). A redução da densidade foi devida ao aumento da porosidade total nos concretos leves, o que também induziu maior permeabilidade e coeficiente de difusão de cloretos. Estes efeitos negativos sobre a durabilidade do concreto foram reduzidos melhorando as características da matriz cimentícia. As propriedades mecânicas dos agregados leves variaram entre 8 e 16 MPa para a resistência à compressão e entre 10 e 15 GPa para o módulo dinâmico de elasticidade. A mistura de concreto com os desempenhos mais altos quase satisfizeram os critérios mecânicos e de densidade do concreto leve estrutural. Estes resultados consolidam a ideia de utilização de resíduos de espuma de poliuretana para a produção de concretos agregados leves.

GADEA *et al.* (2010) desenvolveram estudo experimental sobre o uso de resíduos de espuma rígida de poliuretana com misturas à base de cimento para produzir argamassas leves.

Várias qualidades de argamassa foram obtidas pela mistura de cimento com diferentes quantidades de poliuretano, agregado e água. As dosagens foram variadas para substituir agregados com poliuretano reciclada, enquanto que a quantidade de água foi otimizada para se obter uma boa trabalhabilidade. O poliuretano rígido foi triturado até aos tamanhos de partícula de menos de 4 mm antes da utilização como um substituto de agregado. As características dos espécimes de teste foram definidas e foram testado em estado fresco e endurecido. Os resultados mostram que houve aumento na quantidade de poliuretano adicionado a argamassa, diminuindo sua densidade e propriedades mecânicas enquanto aumenta sua maleabilidade, permeabilidade e conteúdo de ar retido. Estes resultados confirmam que a argamassa produzida com poliuretano reciclada é comparável à argamassa leve feita com materiais tradicionais.

LIMA (2011) estudou pastas cimentantes espumadas de baixa densidade, utilizando um surfactante incorporador de ar juntamente com adições de vermiculita ou diatomita como extensores e estabilizantes. Partindo de densidades calculadas entre 13 e 15 lb/gal (1,559 e 1,799 g/cm³), as pastas foram preparadas com dosagem fixa do surfactante, variando as concentrações de vermiculita e diatomita e foram comparadas com pastas base. Os resultados dos ensaios que determinam viscosidade plástica, limite de escoamento e forças géis, bem como os de resistência à compressão para tempos de 24 h mostraram que as pastas apresentaram reologia e resistência mecânica adequadas para operações de cimentação em poços de petróleo, além de terem suas densidades reduzidas entre 8,40 e 11,89 lb/gal (1,007 e 1,426 g/cm³).

ARAÚJO FILHO (2012) realizou um planejamento estatístico para determinar a influência de três variáveis definidas como concentração de cloreto de cálcio, concentração de vermiculita e concentração de nano sílica nas várias propriedades do cimento. O uso da vermiculita como extensor para pastas cimentantes permitiu a produção de pastas estáveis com alta razão água/ cimento propriedades reológicas excelentes e baixas densidades. Viu-se também que o cloreto de cálcio é um poderoso gelificante e viscosificante e seu uso combinado com a nano sílica possui grande efeito nas forças géis do cimento. Estudos de estabilidade mostraram que as pastas foram estáveis nessas condições e os ensaios de resistência mecânica mostraram valores na ordem de 10 Mpa.

FERREIRA (2012) realizou um trabalho para estudar a estabilidade e a permeabilidade de compósitos cimentícios contendo aditivos leves (diatomita e incorporador de ar), verificando se o uso desses materiais é viável para ambientes de baixo gradiente de fratura.

Partiu-se de uma dosagem fixa do incorporador de ar e variou-se a concentração de diatomita. As densidades foram calculadas entre 13 e 15 lb/gal e comparadas com uma pasta padrão sem incorporador de ar. Os resultados revelaram que as pastas tiveram suas densidades reduzidas entre 15 e 25% e boa resistência mecânica. O aumento da viscosidade nas formulações com diatomita e incorporador de ar proporcionou maior retenção dos poros, visto que houve redução acentuada da migração de ar para a superfície das amostras durante cura em repouso. Observou-se que pastas estáveis apresentaram a variação entre o valor de densidade do fundo para o topo de 0,96 lb/gal e rebaixamento de topo de 5,86 mm, além de baixos coeficientes de permeabilidade, variando de 0,617 a 0,406 mD.

HALEEN *et al.* (2013) utilizou poliuretano em cimento para o fortalecimento de vigas ou vigas de pontes e montagem de elementos de concreto estrutural. O principal objetivo de usar este material é que ele reduz a propagação de fissuras através do concreto. O primeiro caso envolve um normal feixe de T reforçado. O segundo caso envolve um controle T reforçado com PU. O terceiro caso envolve a pré-carga de um feixe de T de controle (até 50 kN), observando a ocorrência de fissuras (largura não superior a 0,2 mm), liberando a carga e, em seguida, reforçando o feixe usando PU. As experiências mostram resultados significativos: uma excelente melhoria na capacidade de carga de cerca de 170% e uma redução da largura da fissura de cerca de 58%. Os resultados da análise FEM utilizando o software ABAQUS mostraram excelente concordância com os resultados experimentais.

LETIZIA *et al.* (2013) relataram que as espumas híbridas apresentaram uma melhoria significativa das propriedades mecânicas devido à hidratação das partículas de cimento em comparação com a espuma composta não hidratada. Os resultados da caracterização térmica mostraram que a presença das quantidades de partículas de cimento inorgânico, juntamente com a formação de uma morfologia co-contínua, produz melhoramentos no comportamento do fogo e melhorias na estabilidade térmico-oxidativa do poliuretano.

SCHACKOW *et al.* (2014) compararam as propriedades mecânicas e térmicas do concreto leve com dois tipos de agregados leves: vermiculita e poliestireno expandido (EPS) e usando IAR e superplastificante. Para uma melhor confiabilidade, uma análise estatística dos resultados foi utilizada. Os fatores dos projetos fatoriais completos foram: quantidade de agregado leve (55% e 65%) e quantidade de IAR (0,5% e 1,0%). Os resultados mostraram que

a adição de IAR deixou os concretos ainda mais leves, mas com menos resistência e que o concreto leve de EPS tem maior resistência e é mais leve do que com vermiculita.

KARAKOSTA *et al.* (2015) estudaram pastas com um aditivo multifuncional composto de látex e de sílica micronizada e mostrou que a resistência mecânica de pastas de cimento para poços de petróleo endurecidos podem ser analisados em escala molecular, revelando uma lei de potência $\sigma \propto (1/T1)^v$ entre a 1H RMN taxa de relaxação de $(1/T1)$ de moléculas de água na pasta de cimento porosa com medições ultrassônicas de resistência à compressão σ . Por conseguinte, o efeito de um aditivo multifuncional composto de látex e de sílica micronizada na hidratação do cimento de classe G em condições de sondagem é apresentado. Notavelmente, RMN e curvas de hidratação de ultra-som a diferentes temperaturas e pressões indicaram uma relação linear entre σ e $(1/T1)$.

MARQUES (2015) teve como objetivo otimizar formulações de pastas de cimento de baixa densidade, contendo bentonita para aplicação em poços rasos e com baixo gradiente de fratura, como também comparar a eficiência do aditivo estendedor bentonita adicionado a estas pastas, através da variação das densidades e concentrações e observação do comportamento das propriedades reológicas, estabilidade e resistência à compressão. As pastas foram formuladas com os seguintes valores de densidades: 12,0 lb/gal; 12,5 lb/gal; 13,0 lb/gal e 13,5 lb/gal, com diferentes concentrações de bentonita (1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 %) para cada composição. Os resultados obtidos através dos testes reológicos mostraram que o incremento da concentração de bentonita proporcionou o aumento das partículas dispersas no meio, provocando o aumento dos parâmetros reológicos para todas as densidades. Nos testes de estabilidade os melhores resultados obtidos foram para densidades mais elevadas, se tornando mais estáveis com concentrações a partir de 3 %, não apresentando rebaixamento. Nos testes de resistência à compressão, a pasta com densidade de 13,5 lb/gal com concentração de 4,0% de bentonita obteve uma maior resistência mecânica, porém, muito viscosa, o que pode ser dificultoso para o bombeamento.

EJIKE (2016) abordou um desafio que encontra-se em trabalhar com pasta espumada é assegurar que a espuma seja estável e tenha baixa permeabilidade. O uso de IAR (também conhecido como estabilizador de espuma) no estado líquido melhora a logística e flexibilidade da operação e evita excessiva viscosidade da espuma durante a mistura. Nesse estudo uma comparação entre um IAR líquido e um IAR sólido seco foi realizada. Em particular, um

problema com estabilizadores de espuma seca é que eles podem promover a formação de espuma excessiva Durante a mistura, que leva a cavitação da bomba se não for controlada com um agente antiespumante. As operações de campo foram organizadas para testar um novo processo operacional para utilização com o estabilizador de espuma de líquido para evitar a cavitação sem um agente anti-espuma.

CHOIL *et al.* (2016) realizaram avaliações laboratoriais foram realizadas para quantificar os efeitos do agente incorporador de ar e da sílica. Para isso, uma imagem de alta resolução foi analisada através de gráficos elaborados de estrutura de vazão de ar usando o método transversal linear. Além disso, este estudo examinou os efeitos das características dos poros formados, assim como o conteúdo do ar e o fator de espaçamento entre os poros e a relação entre o espaçamento e a permeabilidade.

CID, (2017) avaliou a porosidade usando apenas poros acima da resolução de pixels (macroporosidade) e descarta os poros com tamanho menor que a resolução de pixels (microporosidade) que pode ser essencial para caracterizar as condições de permeabilidade dos reservatórios geotérmicos. Neste trabalho foi desenvolvido um método melhorado para calcular a porosidade efetiva total e simular a permeabilidade absoluta das amostras de rocha através da microtomografia de raio X. A porosidade efetiva total foi obtida e uma simulação de permeabilidade absoluta foi implementada. Os resultados mostram que os microporos contribuem para quase 50% da porosidade total e que a microporosidade desempenha um papel fundamental na estimativa de porosidade efetiva e na avaliação do potencial geotérmico de um reservatório de rocha.

ZHANG, (2017) relatou que a permeabilidade dos materiais de cimento é um importante indicador de durabilidade. Na prática, o concreto raramente é saturado. Portanto, é essencial estudar a permeabilidade de materiais cimentícios insaturados. Este artigo apresenta uma abordagem de modelagem integrada para estimar a permeabilidade dos materiais de cimento em toda a gama de saturação. Um código interno baseado em modelos Boltzmann de fibra monofásica é desenvolvido e usado para simular a distribuição de umidade e fluxo de fluido em pasta de cimento insaturado com várias idades de cura, cujas microestruturas 3D são obtidas a partir de micro-CT de raios X. A permeabilidade à água e a permeabilidade ao gás da pasta de cimento parcialmente saturada são então estimadas. Os resultados indicam com diminuição da saturação de água que a permeabilidade da água diminui enquanto a

permeabilidade ao gás aumenta. Além disso, a distribuição e a permeabilidade da umidade da pasta de cimento insaturado dependem fortemente da sua microestrutura. Existe uma relação única entre permeabilidade e porosidade efetiva. Os resultados da simulação mostram um bom acordo com dados experimentais.

Em 2017, TANG *et al.* utilizaram poliuretana catiônica (PUC) para melhorar a propriedade mecânica de materiais à base de cimento. Enquanto isso, a cinética de hidratação, as composições de fase mineral e a caracterização da microestrutura de produtos de hidratação também foram investigadas por calorimetria isotérmica, difração quantitativa de raios X e microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostram que a adição de PUC acelerou a hidratação do cimento, alterou as composições mineralógicas e a morfologia dos produtos de hidratação e, conseqüentemente, a microestrutura de materiais à base de cimento. Verificou-se que a adição de PUC diminui a fragilidade dos materiais à base de cimento, especialmente para a idade adiantada. Quando a dosagem de PUC é de 0,5%, como as quantidades ideais de mistura, as resistências à tração de pastas de cimento endurecido a 1 dia, 3 dias e 7 dias aumentam separadamente em 49,92%, 93,63% e 88,44%, simultaneamente as resistências à flexão também exercem aumentos correspondentes em 8,38%, 26,61% e 36,40%, em comparação com os materiais simples à base de cimento.

3.1 Potencial inovador da tese

Estudos revelam que pastas de cimento leves geralmente apresentam baixos valores de resistência à compressão e alta permeabilidade. Fatores como: maior quantidade de água que precisa ser adicionada e a presença de poros comunicantes podem ser responsáveis por esses valores. Devido à ação do aditivo incorporador de ar não há necessidade de maior adição de água, pois não se trata de um aditivo estendedor já que os poros são formados pela energia de mistura fornecida ao sistema permitindo que a resistência à compressão não seja comprometida.

Dessa forma a contribuição inovadora deste trabalho é a possibilidade da composição de uma pasta de cimento leve com IAR e PU com maior resistência à compressão e menor permeabilidade quando comparadas a outras pastas leves.

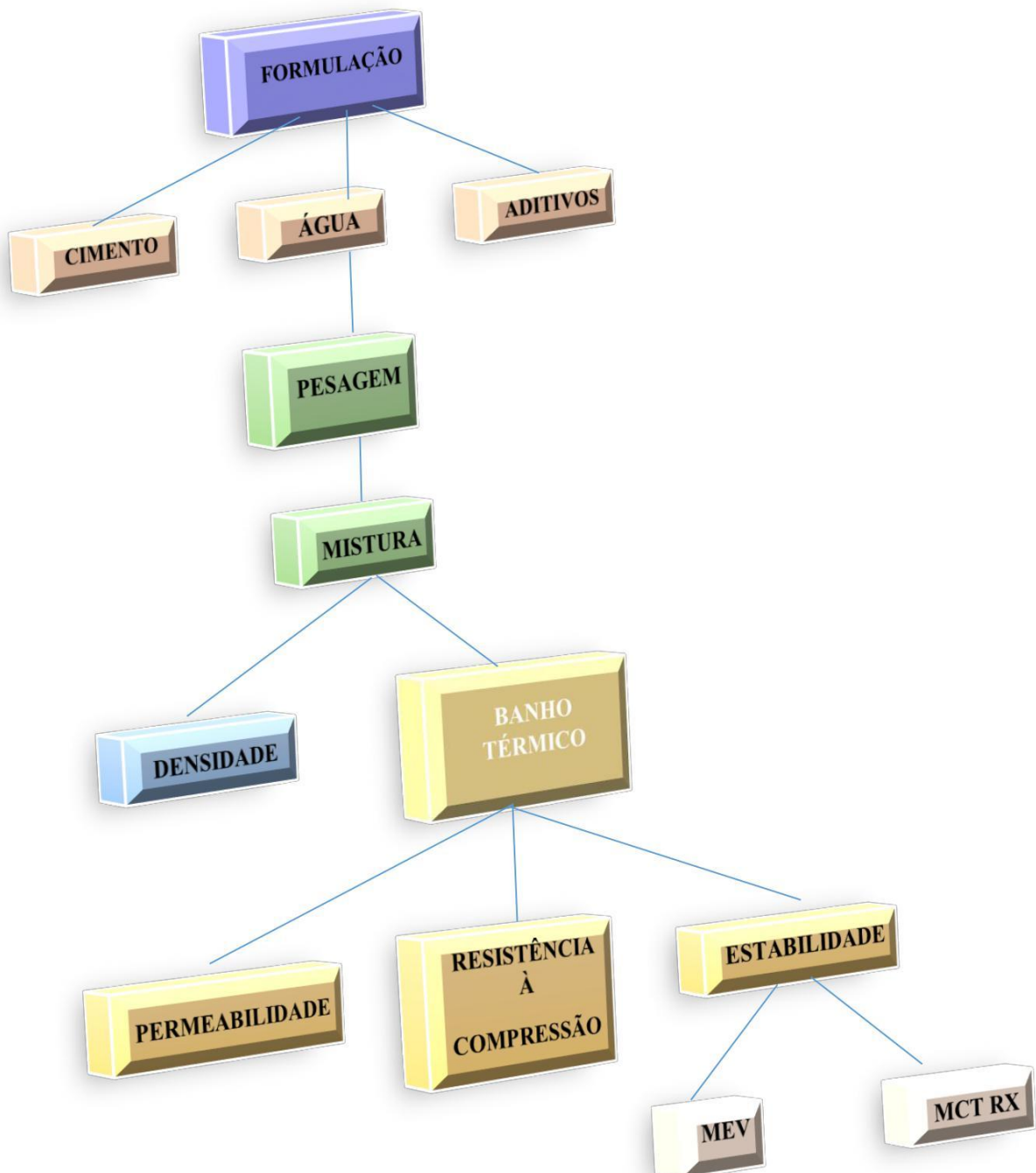
Capítulo 4

Procedimiento experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 9 estão apresentadas as etapas da metodologia realizada para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 9: Fluxograma das etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.



4.1 Formulação das pastas

Para as formulações das pastas cimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

Cimento CPP especial (cimento Portland para poços de petróleo); Água potável;

Incorporador de ar (IAR) - Foi utilizado um líquido do tipo superplastificante de resinas naturais e foi usado a fim de proporcionar uma baixa densidade à pasta através da incorporação de ar com poros estáveis bem distribuídas e que não se comunicam entre si. A concentração do Incorporador de ar partiu da sugestão do fabricante entre 0,01 e 0,05 gpc. Então utilizou-se três concentrações: 0,01; 0,03; 0,05 gpc.

Poliuretana - O polímero em dispersão aquosa deste trabalho é a poliuretana não iônica e ela foi usada para proporcionar uma baixa permeabilidade à pasta através da formação de uma matriz entre os poros. As concentrações de poliuretana utilizadas inicialmente foram as mesmas do incorporador de ar. Iniciou-se os testes com essas baixas concentrações de poliuretana devido à alta viscosidade que a pasta atingiu.

Em uma pasta de cimento é importante fazer o cálculo do rendimento, do fator água-cimento (FAC) e a quantidade certa de cada produto utilizado na formulação da mesma. Para obtenção das diversas propriedades de uma pasta, fixam-se o peso específico da mesma e as concentrações de aditivos sólidos e líquidos. Para efetuação dos cálculos é necessário conhecer as densidades absolutas dos materiais a serem utilizados nas formulações.

As pastas foram calculadas para uma quantidade de componentes de modo a ser obtido 600 cm³ de pasta de cimento. Esta é a quantidade necessária para a realização dos ensaios de laboratório, segundo a API. Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança digital Tecnal Mark 3100 com resolução de 0,01 g.

4.2 Planejamento experimental

O planejamento experimental fatorial completo 2³ foi realizado para avaliar a relação das concentrações do incorporador de ar (C_{IAR}) e a poliuretana (C_{PU}) nas respostas de densidade, resistência mecânica e permeabilidade. Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (baixo), 0 (ponto central) e 1(alto). Para o tratamento dos dados, o software STATISTICA 7.0 foi utilizado para esse estudo.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de entrada das variáveis independentes no programa STATISTICA 7.0 para o planejamento experimental, com os mínimos e máximos atribuídos.

Tabela 2: Valores de entrada das variáveis independentes no programa STATISTICA .

Fatores	Níveis (Concentração, gpc)		
	-1	0	1
Poliuretana (PU)	0,01	0,03	0,05
Incorporador de ar (IAR)	0,01	0,03	0,05

Fonte: autor.

A cada linha da matriz, define-se uma experiência correspondente a uma combinação de níveis superiores e inferiores de cada fator, obtendo-se uma resposta Y correspondente à média dos ensaios em cada experiência. A matriz de ensaios planejados de forma codificada é dada na Tabela 3. O número total de ensaios (N) do planejamento fatorial completo é dada pela Equação 7:

= 3² = 9 Equação (7)

Em que: k é o número de variáveis estudadas e n é o número de níveis e também foram realizados 3 análises com formulações apenas variando a concentração de IAR (0,01; 0,03; 0,05 gpc) sem a adição de PU, totalizando 12 experimentos.

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial completo 3².

Ensaio	CPU	CIAR	Resposta (Y)
1	0	1	
2	1	0	
3	-1	-1	
4	-1	0	
5	1	1	
6	0	-1	
7	1	-1	
8	-1	1	
9	0	0	

Fonte: autor.

De acordo com os resultados alcançados, as respostas foram analisadas segundo um conjunto de equações e modelos matemáticos compreendendo análises de regressão numérica

e variância, obtidas pelo software STATISTICA 7.0. Geraram-se as superfícies de respostas em 3D nas quais apresentaram o comportamento das variáveis em todo o domínio experimental.

O método de superfície de resposta permitiu a obtenção de uma modelagem tridimensional dos dados em forma de uma função matemática que levou em consideração todos os efeitos estudados no experimento.

A superfície de resposta também foi representada em gráficos 2D que forneceu uma análise da tendência de resposta das variáveis dependentes no ensaio de densidade.

4.3 Homogeneização

Imediatamente após o preparo da pasta, realizou-se a homogeneização da mesma, em uma célula do consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200. A pasta destinada a ensaios é colocada em um banho térmico por 20 min a $150 \text{ rpm} \pm 15 \text{ rpm}$ em uma temperatura de 38°C .

4.4 Densidade

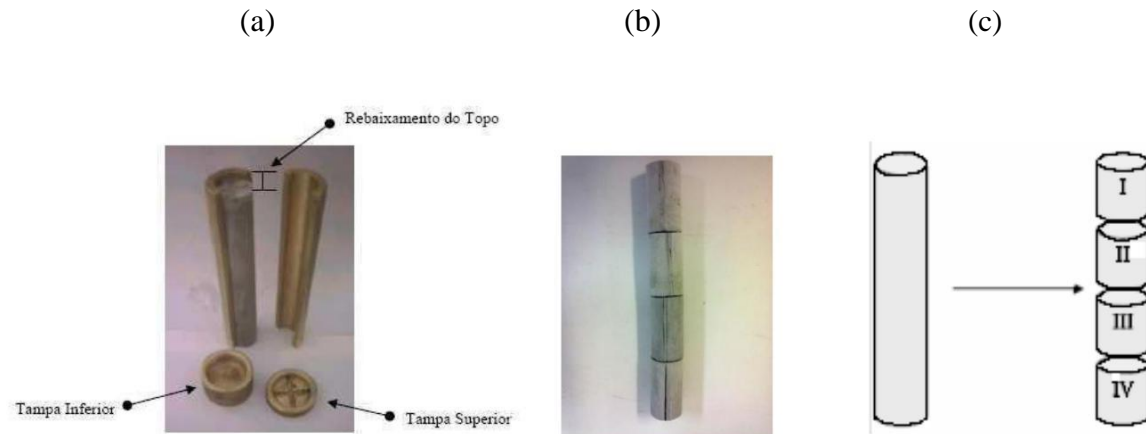
A densidade ou peso específico foi determinado pela balança de lama. O ensaio foi realizado em uma superfície horizontal e plana, que foi conferido pelo indicador de nível da própria balança. A pasta foi preparada conforme o preparo de pasta e foi vertida até um nível ligeiramente abaixo da sua borda. Certificou-se que não existem poros de ar no copo da balança e enche mais um pouco o copo até quase transbordar e colocou-se a tampa, girando-a lentamente e observou a saída de pasta do orifício. Com o dedo polegar pressionando o orifício, lavou e enxugou a balança antes de colocá-la sobre sua base. Deslocou-se o cursor até obter equilíbrio verificando pela centralização da bolha no indicador de nível e efetuou a leitura (PROCIM, 2008).

4.5 Ensaio para avaliação da estabilidade

Após a preparação e homogeneização, a pasta foi adicionada a tubos decantadores, engraxados e vedados. Após o fechamento dos moldes, estes foram transferidos para banhos térmicos em temperaturas adequadas de acordo com o ensaio a ser realizado, no caso 38°C por um período de 24 h. O aquecimento do banho término foi desligado 1 h e 45 min antes do término da cura. Os tubos foram resfriados em água corrente por 5 min (API, 2000). Após o resfriamento, os moldes foram abertos para verificação de rebaixamento do topo da pasta. Caso tivesse ocorrido, injetava-se com uma

seringa água até a marca do molde e marcava-se seu volume. Depois, desmoldam os corpos de prova e cortam-se em 4 partes iguais como está representado na Figura 10.

Figura 10: (a) Tubo decantador; (b) Seccionamento de uma amostra real de cimento curada; (c) Seccionamento da amostra de cimento curada: Topo (I); Intermediários (II) e (III) e Fundo (IV).



Fonte: (a) PROCIM 2008, (b) e (c) Autor.

Cada uma das quatro seções foi presa a um suporte com garra, garantindo maior estabilidade e precisão na leitura. Depois, cada seção foi imersa em água em um béquer. Registrou-se o peso da seção como “peso da seção na água”. Em seguida, cada seção foi rebaixada e apoiada no fundo do béquer, de modo que o fio não ficasse tensionado, registrando-se o peso indicado como “peso da seção no ar”. Os cálculos dos pesos específicos em lb/gal de cada seção foram determinados por meio da Equação 8:

$$= \left(\frac{\text{peso da seção no ar}}{\text{peso da seção na água}} \right) 8,33 \quad \text{Equação (8)}$$

Em que:

ρ = peso específico da seção (lb/gal);

ρ_{AR} = peso da seção no ar;

$\rho_{\text{ÁGUA}}$ = peso da seção na água.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo da morfologia por MEV foi realizado em amostras extraídas de corpos-de-provas do ensaio de estabilidade. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo ESEM LX 30, após a deposição de uma fina camada de ouro na superfície das

amostras. A concentração da amostra analisada foi 0,03 IAR+0,03 PU e as partes analisadas foram a seção 1 (topo) e seção 4 (fundo). Essas duas partes foram escolhidas devido a sua importância em relação ao teste de estabilidade, pois é a partir delas que se faz a diferença de densidades. É preciso avaliar se os poros do topo são semelhantes aos do fundo.

4.7 Microtomografia computadorizada de raios x

Neste estudo, a técnica da microtomografia computadorizada de raios X foi utilizada. Foi desenvolvida baseada na tomografia, porém para análise de pequenas amostras. A literatura mostra que são recentes os estudos de análise da microestrutura de poros de compósitos cimentícios utilizando esta técnica. Contudo, os resultados se mostram favoráveis a sua adoção neste tipo de investigação. (CID *et al.*, 2017).

As amostras foram analisadas no laboratório do Ellectra Synchrotron Light em Trieste na Itália. Foram usadas as mesmas amostras do teste de distribuição de poros, cortadas de acordo com as especificações do equipamento microtomógrafo de raios X.

As imagens tridimensionais seguiram em sequência para seleção de volume, tratamento com filtro para redução de ruído, segmentação da imagem em 2D (atribuição de uma cor para o espaço de poros), segmentação 3D e cálculos da fração de poros. A segmentação do espaço de vazios em corte bidimensional foi ajustada considerando-se os tons de cinza relativos ao ar em cada amostra; posteriormente, a segmentação tridimensional foi aplicada para o restante do volume de dados. A fração de poros foi calculada somando-se as áreas de todas as seções bidimensionais fazendo-se as mesmas considerações de segmentação por cores das áreas de poros e áreas de material.

4.8 Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade deste projeto foram realizados em um permeabilímetro Ultra Perm 500, Core Lab. Os corpos de prova foram preparados em moldes cilíndricos com diâmetro 3,8 cm de raio (área da base de $45,36 \text{ cm}^2$) e 7,8 cm de comprimento. Em seguida, as amostras foram curadas por 24h, 7, 14 e 28 dias, a temperatura de 38°C, em um banho atmosférico nas mesmas condições do teste de resistência mecânica.

A permeabilidade ao gás deve ser calculada usando a equação da Lei de Darcy, como expresso na Equação 9.

$$= \frac{(200. \dots)}{(-)}$$
Equação (9)

Em que:

K = Permeabilidade ao gás (mD);

Q_b = Vazão de N₂ (mL/s);

μ = Viscosidade do N₂;

L = Altura da amostra (cm);

A = Área superficial da amostra (cm²);

P_b = Diferencial de pressão (psi).

P = pressão (psi).

4.9 Resistência mecânica

A moldagem e cura das amostras foram produzidas de acordo com a norma NBR 9831 (2006). Foram produzidos corpos de prova cúbico de 50,00 mm de aresta. Para o ensaio, as amostras foram colocadas em um banho térmico, no qual permaneceram por 7 e 14 dias, sob temperatura de 38° ± 1°C, completamente imersas em um banho térmico equipado com um sistema de agitação, o qual assegurava a uniformidade da temperatura. Posterior ao ciclo de cura, os corpos-de-prova foram ensaiados em uma Máquina Universal de Ensaio da Shimadzu seguindo uma aplicação de carga de 17,9 kN/min.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na fase experimental serão apresentados e discutidos de acordo com a ordem descrita a seguir.

- Densidade;
- Estabilidade;
 - Microscopia eletrônica de varredura;
 - Microtomografia de raio X;
- Permeabilidade;
- Resistência mecânica.

5.1 Densidade

A redução da densidade foi observada em todas as concentrações, (Tabela 4) em relação à densidade padrão de partida (15,6 lb/gal). A pasta padrão não contém IAR. A redução de densidade foi de 15,6 lb/gal para 13,1 lb/gal (valor mais baixo de densidade alcançado).

Tabela 4: Densidade das formulações estudadas em lb/gal.

Concentração (gpc)	Densidade (lb/gal)
0,01 IAR	14,4
0,03 IAR	13,6
0,05 IAR	13,5
0,01 IAR+0,01PU	14,3
0,01 IAR+0,03PU	14,7
0,01 IAR+0,05PU	14,2
0,03 IAR+0,01PU	13,1
0,03 IAR+0,03PU	13,4
0,03 IAR+0,05PU	14,1
0,05 IAR+001PU	13,6
0,05 IAR+003PU	13,5
0,05 IAR+005PU	13,8

Fonte: autor.

Esta redução está relacionada com a substituição do cimento por materiais mais leves e com a quantidade de água nas pastas e o ar incorporado pelo IAR, pois um aumento na relação água-cimento implica num aumento no percentual de ar incorporado na pasta (RIXOM e

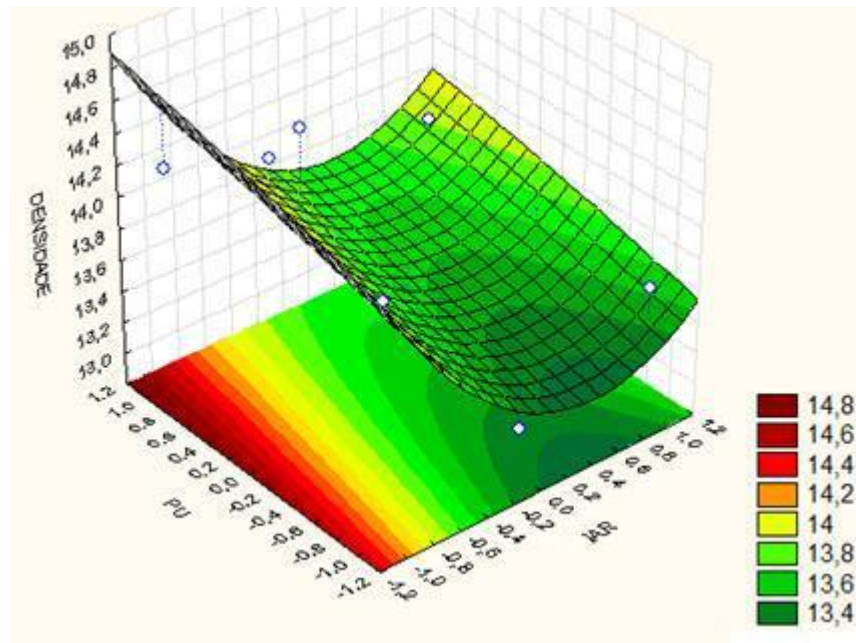
MAILVAGANAM, 1999). As respostas de peso específico e de viscosidade das formulações devido ao aumento da concentração de adições sólidas apontam para redução do peso específico e aumento de viscosidade. Este aumento é fundamental para a estabilização da espuma que, por sua vez, define uma melhor matriz estrutural e resistente quando a pasta passar para o estado endurecido (ROZIÈRES e FERRIÈRE, 1991).

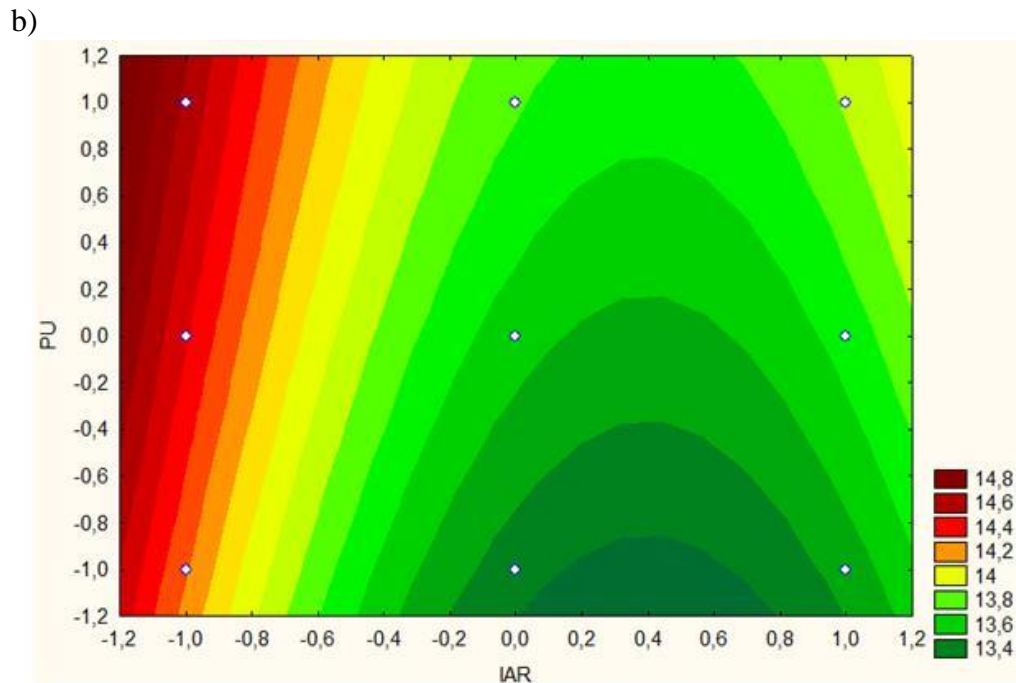
Para as pastas contendo somente IAR é observado que a medida que a concentração de incorporador de ar aumenta a densidade é reduzida. Ao adicionar PU é observado que os valores de densidade são próximos aos valores das pastas que contem somente IAR, considerando a barra de erro do gráfico. A presença de PU não contribui para a redução da densidade da pasta levando em consideração as pastas com a mesma concentração de IAR.

Através do planejamento experimental realizado é possível visualizar os resultados de maneira mais eficiente mostrando a superfície de resposta em 3D e 2D como mostra a Figura 11 (a) e 11 (b), respectivamente.

Figura 11: Superfície de resposta para densidade: a) 3D e b) 2D.

a)





É possível identificar a relação entre os aditivos IAR e Poliuretana no teste de densidade. Pode-se afirmar que a faixa de valores com baixa densidade está representada na área verde escura. E nessa área pode-se destacar que as concentrações de Poliuretana são baixas e as de IAR são medianas. Dessa forma pode-se afirmar que quando se tem concentrações de medianas a altas de IAR é observado um valor de densidade mais baixo, já que o aditivo IAR favorece a incorporação de poros na pasta de cimento e isso confere ao material uma redução na densidade.

5.2 Estabilidade

É importante observar os valores de peso específico encontrados para cada composição, pois se a maior diferença de peso específico entre as seções (ρ do fundo para ρ do topo, $\Delta\rho$) para $\geq 0,5$ lb/gal e/ou o rebaixamento do topo da pasta para > 5 mm, a pasta é dita instável e deve ser reformulada, conforme indicação da norma API. Valores maiores de rebaixamento são aceitos para pastas leves (PROCIM, 2008).

O teste de estabilidade é muito importante para determinação da aplicabilidade ou não de uma pasta cimentante. A estabilidade determina se a pasta se manterá coesa após um longo período de tempo, isso é: se sua fração líquida não se separará da fração sólida. Isso é especialmente crítico quando se trabalha com pastas de baixas densidades, como é o caso em

estudo. Outro fator importante a se estudar é a variação de densidade das diferentes camadas do cimento. Em uma pasta teórica 100% estável, não existiria a formação de um gradiente de densidade no corpo da mesma: as camadas inferiores terão a mesma densidade das superiores. Como essa situação hipotética é pouco provável de se acontecer na realidade, deve-se buscar valores de densidade semelhantes nas diferentes camadas da pasta.

Quando as partículas de cimento estão em suspensão não estão completamente dispersas, elas interagem através de forças eletrostáticas. Nesse caso, o peso das partículas é transmitido para o fundo do recipiente que contém a pasta, e começa a ocorrer uma deformação plástica, levando à expulsão da água da parte inferior, sendo transferida, por gradiente de densidade, para as camadas superiores. Quando se tem excesso de água acima da pasta, se forma a água livre (NELSON, 1990) e provavelmente pode ocorrer rebaixamento. Nenhuma formulação de pasta estudada apresentou rebaixamento, ou seja, as pastas não sofreram deformação plástica.

A Tabela 5 mostra os resultados de estabilidade. A viscosidade da pasta fornecida pela PU (SILVA *et al.*, 2001) pode proporcionar uma boa estabilidade a pasta. Todas as formulações das pastas não apresentaram variação de densidades ($\Delta\rho$) superiores a 0,5 lb/gal. As pastas que contêm apenas IAR apresentaram ($\Delta\rho$) próximo ao limite em torno de 0,400 lb/gal. Em geral, a adição da poliuretana nas formulações das pastas reduziram a diferença de densidade, ou seja, nas pastas com PU essa diferença é bem diminuída chegando a 0,012 lb/gal para a pasta 0,05 IAR+001PU. As as pastas que contêm 0,05 gpc de IAR foram as que obtiveram menores $\Delta\rho$ ao adicionar poliuretana. Quanto menor for essa diferença de densidades mais estável é a pasta e mais próximo do ideal ela se aproxima.

Tabela 5: Estabilidade das formulações estudadas.

Concentração (gpc)	ρ
0,01 IAR	0,220
0,03 IAR	0,380
0,05 IAR	0,400
0,01 IAR+0,01PU	0,310
0,01 IAR+0,03PU	0,016
0,01 IAR+0,05PU	0,036
0,03 IAR+0,01PU	0,480
0,03 IAR+0,03PU	0,360
0,03 IAR+0,05PU	0,330
0,05 IAR+0,01PU	0,012
0,05 IAR+0,03PU	0,020
0,05 IAR+0,05PU	0,015

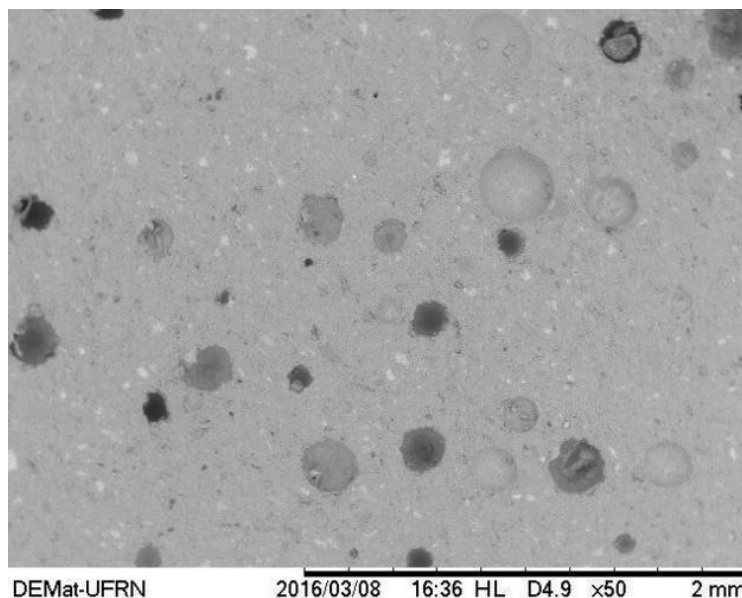
Fonte: autor.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

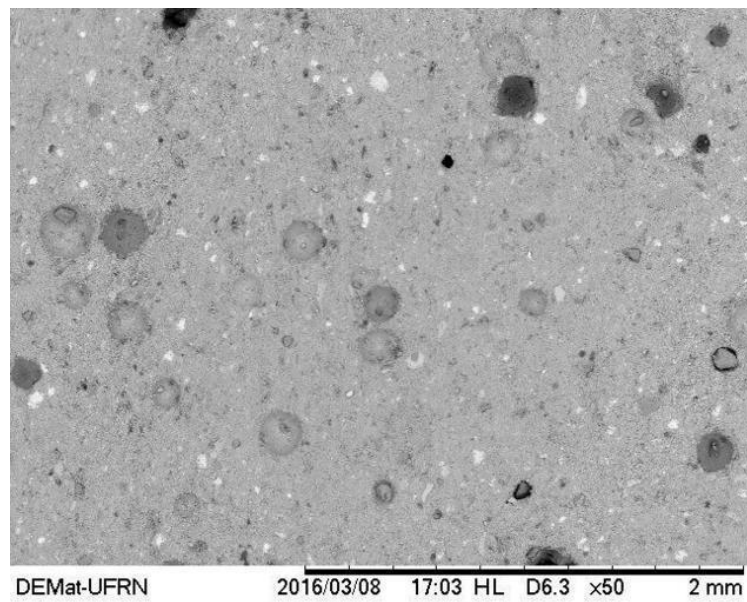
Os poros formados pela ação do aditivo IAR estão presentes de forma bem dispersa na matriz cimentícia. É possível verificar que os poros são fechados, como pode ser observado nas Figuras 12 (a) e 12 (b) a seguir.

Figura 12: MEV aumento 50x: a) seção 1(topo) e b) seção 4(fundo).

a)



b)

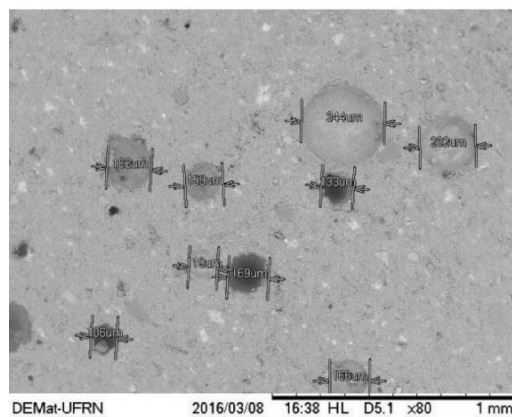


Fonte: autor.

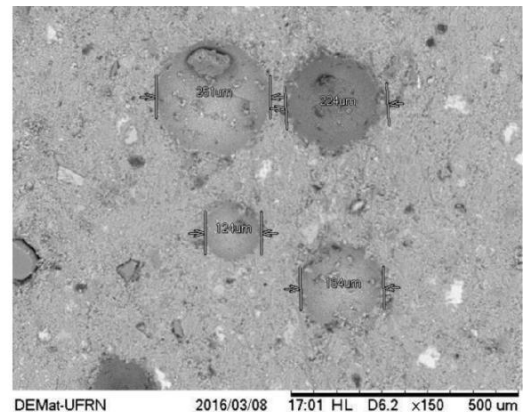
Analisando as Figuras 12 (a) e 12 (b), verifica-se que os poros são aparentemente fechados e que não foram visualmente percebidas grandes diferenças nas distribuições e tamanho ou coalescência e que as imagens ilustram áreas típicas de cada seção. Isso pode significar que ao chegar à superfície (seção 1) os poros maiores podem coalescer e os poros que restam são de tamanho um pouco menor, portanto mais estáveis como pode ser observado nas Figuras 13 (a) e 13 (b) a seguir. É necessário analisar mais algumas imagens para que isso seja realmente comprovado.

Figura 13: MEV do tamanho dos poros: a) Seção 1 e b) Seção 4.

a)



b)



Fonte: autor.

5.4 Microtomografia de raio X

Através do uso da técnica de microtomografia de raios X, foram geradas imagens das amostras, destacando características da microestrutura de poros. A seguir os processamentos construídos nas Figuras 14 (a) e 14 (b).

Figura 14: Microestrutura de poros através de um microtomógrafo: a) Topo e b) Fundo.

a)



b)



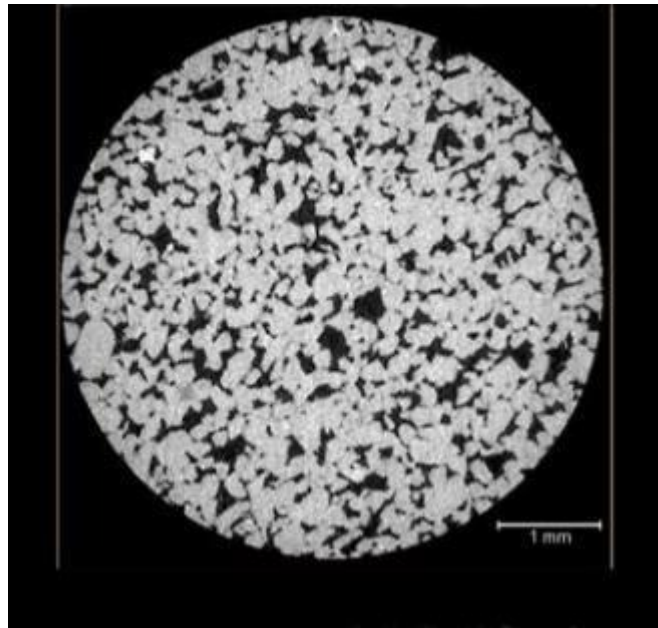
Fonte: autor.

Por meio da análise das Figuras 14 (a) e 14 (b), é possível observar a distribuição dos poros espacialmente. Através do software image J foi possível estimar a fração de poros presente na amostra em torno de 47%. Na análise tridimensional não se observou orientação preferencial da rede de poros.

Visualmente não foi identificada uma rede de conectividade entre eles. Os poros estão bem distribuídos em toda a amostra, ou seja, os poros não estão concentrados somente na superfície.

Para fins de comparação a Figura 15 a seguir representa uma rede de conectividade de poros de 99%. A figura refere-se a uma amostra de rocha que também foi submetida a técnica de microtomografia de raio X.

Figura 15: Corte 2D da imagem reconstruída da amostra de um arenito BS (Bentheimer Sandstone) com seus minerais em tons de cinza e os espaços vazios em preto.



Fonte: PALOMBO, 2017.

Apesar de serem grandezas distintas, a porosidade e a permeabilidade apresentam algumas correlações entre si.

5.5 Permeabilidade

A migração de gás da formação do poço para o anular é um sério problema que pode ocorrer num poço de petróleo. Para que uma pasta de cimento evite que ocorra esse tipo de vazamento, ela deve ter baixa permeabilidade.

Os valores de permeabilidade apresentaram decréscimo com o aumento das idades de cura, ou seja, foram observados que os valores de permeabilidade são maiores para idade de 7 dias e vão diminuindo ao chegar em 28 dias, pois os produtos de hidratação vão se formando de acordo com o passar do tempo de cura e a permeabilidade diminui à medida que a hidratação evolui.

Os resultados mostram que as permeabilidades decrescem com o aumento da concentração de cimento Portland presente na formulação da pasta (FERREIRA, 2012). Esse fenômeno ocorre com o aumento da concentração de cargas, que reduziu a formação de água livre no sistema e é consequência da influência da formação de poros ocasionada pela adição

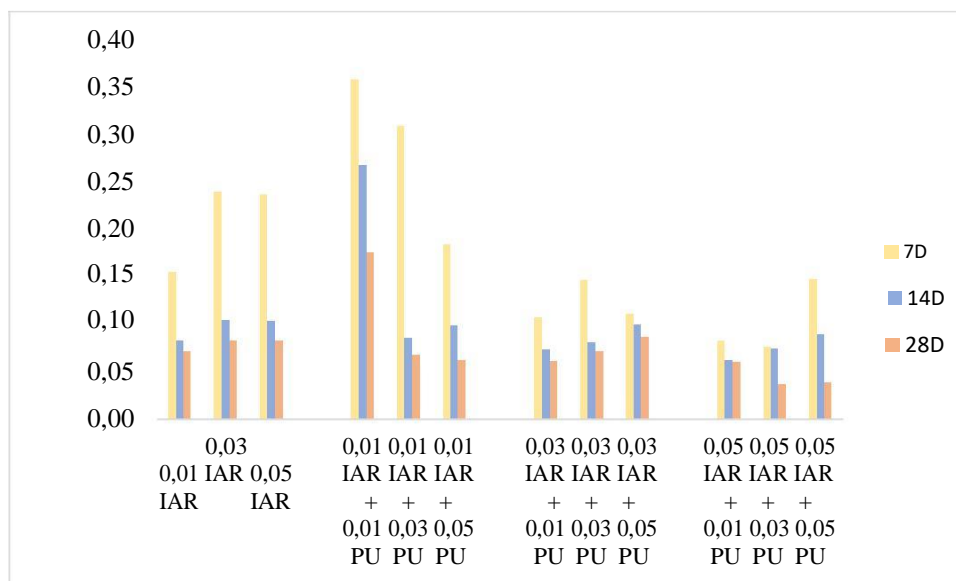
do incorporador de ar na reação de hidratação, ou seja, o IAR forma uma estrutura constituída por poros desconectados e organizados contribuindo como obstáculo para a passagem do gás diminuindo assim a permeabilidade. Com isso, restam nesta reação pastas cimentantes que apresentam baixa permeabilidade.

Com o consumo da água pelo cimento e com o desenvolvimento da estrutura hidratada ocorre uma melhoria da permeabilidade das pastas cimentantes.

A permeabilidade não é uma função simples da porosidade, mas depende também das dimensões, distribuição e continuidade dos poros. O aditivo incorporador de ar possibilitou a redução da tensão ar/água e introduziu pequenos poros de ar ao cimento, formando assim estruturas organizadas, que dificultaram a difusão do nitrogênio pela pasta endurecida de cimento e, conseqüentemente, auxiliou na obtenção de uma baixa permeabilidade (FERREIRA, 2012). Assim, a formação de uma estrutura de poros estáveis e não conectadas entre os grãos de cimento, proporcionada pelo IAR e pela PU diminuem de fato o coeficiente de permeabilidade da pasta.

A adição de PU reduziu a permeabilidade das pastas quando comparadas as que possuem somente IAR. Pastas que contém somente IAR apresentaram valores de permeabilidade em torno de 0,083 mD e pastas com IAR e PU ambas com concentração 0,05 gpc apresentaram um valor bem menor 0,038 mD ambas em 28 dias de cura. Nesse caso a adição de PU realmente favoreceu a diminuição da permeabilidade, pois a comparação foi feita com pastas na mesma idade de cura. Os resultados de permeabilidade estão ilustrados na Figura 16.

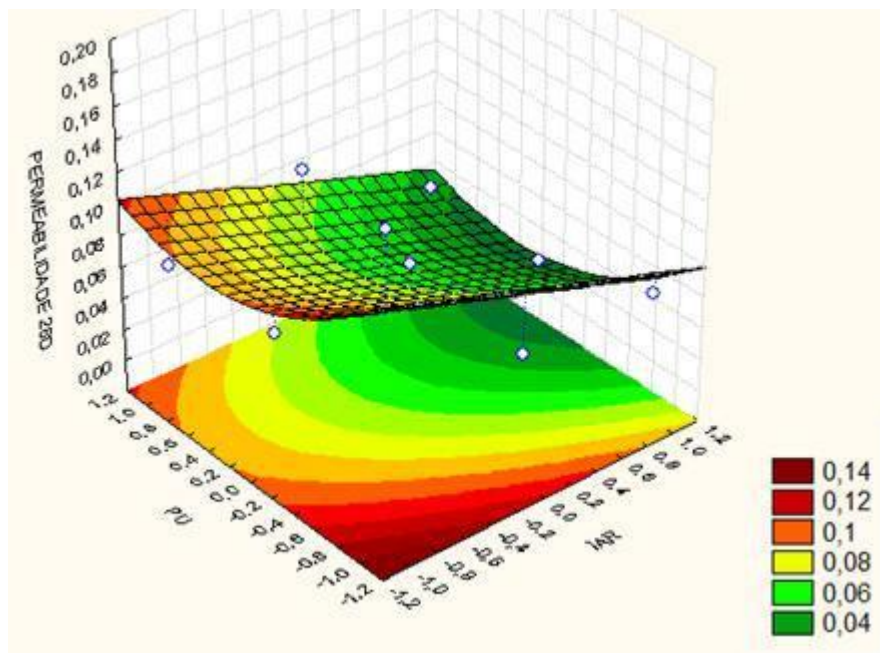
Figura 16: Permeabilidade.



Fonte: autor.

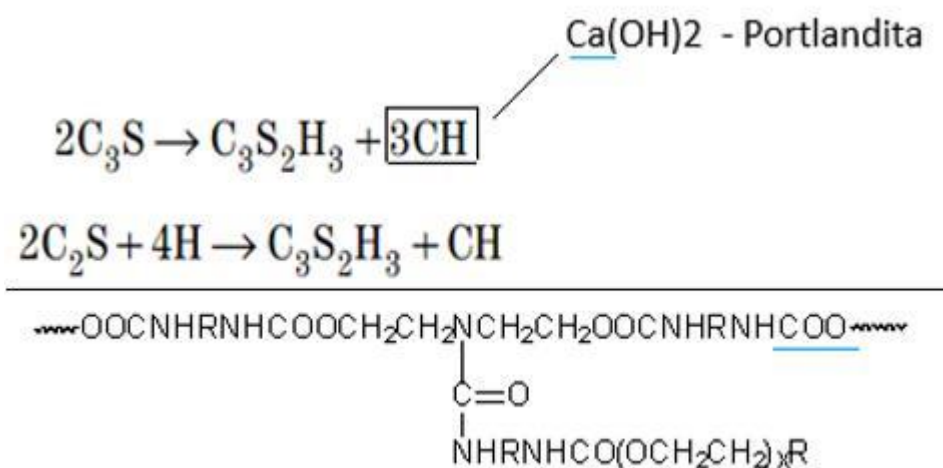
A Figura 17 refere-se à superfície de resposta em 3D. O planejamento experimental foi realizado com os resultados de permeabilidade com idade de cura de 28 dias, pode-se verificar que os baixos valores de permeabilidade estão representados na área verde escura. Os menores valores de permeabilidade estão relacionando com maiores valores de PU para as pastas que contem 0,05 gpc IAR. Na pasta com 0,05 IAR e 0,01 PU o valor da permeabilidade foi de 0,0607 mD e na pasta com 0,05 IAR e 0,05 PU o valor da permeabilidade praticamente caiu na metade 0,0387 mD. Essa redução da permeabilidade é consequência da influência do látex na reação de hidratação do C₃S, e pelo processo de interação entre o grupo carboxila (-OOC) da estrutura do látex poliuretano com o cálcio livre (Ca²⁺) da reação do C₃S com o gesso representados com um sublinhado azul na Figura 18. Com isso, resta nesta reação, apenas o C-S-H gel, que apresenta baixa permeabilidade e reduz o volume de poros durante o processo de coalescência do látex (NASCIMENTO, 2006).

Figura 17: Superfície de resposta em 3D para permeabilidade 28D.



Fonte: autor.

Figura 18: PU hidrofílico não iônico modificado.

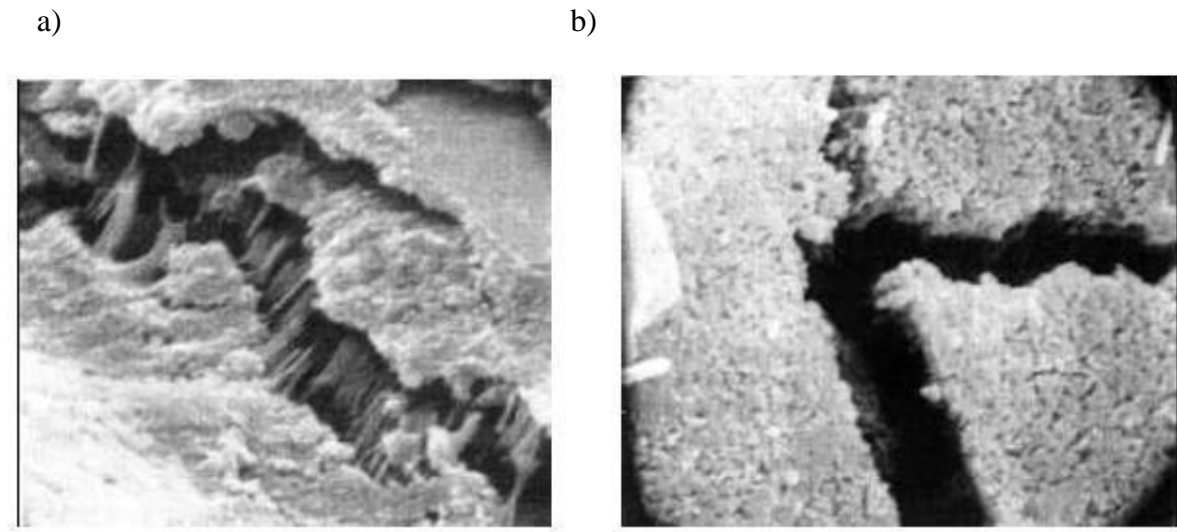


Fonte: VILLAR,2004.

O processo de hidratação do cimento normalmente precede o processo de formação do filme polimérico pela coalescência das partículas de polímero no látex polimérico (BLACKLEY, 1997; SAKAI, 1995). Em ambos os casos, uma matriz é formada pela hidratação do cimento e pela formação do filme polimérico, de acordo com o modelo simplificado apresentado a seguir. A formação dessa matriz também contribui para a

diminuição da permeabilidade pois preenche o espaço entre os poros como está mostrado nas Figuras 19 (a) e (b).

Figura 19: Microfotografia eletrônica de concreto modificado com latex (a) e concreto Convencional (b).



Fonte: American Concrete Institute, 1995.

5.6 Resistência mecânica

A Figura 20 mostra o resultado do teste de resistência à compressão nos períodos de 24h, 7 e 14 dias.

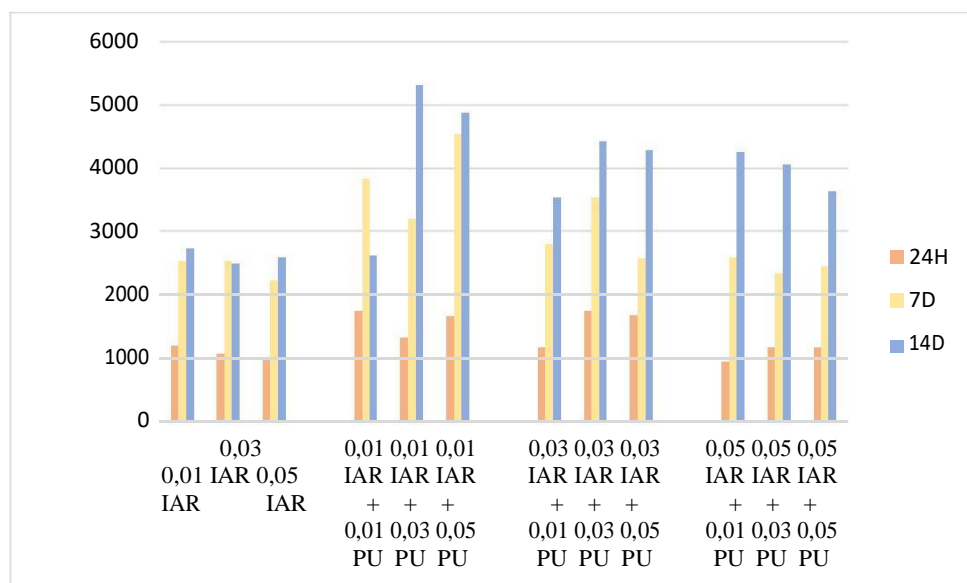
Em pastas de cimento de baixa densidade, devido à sua própria natureza, com elevado teor água/cimento, a resistência mecânica é consideravelmente inferior às pastas tradicionais.

Pastas somente com IAR na concentração 0,05 gpc em 7 dias de cura apresentaram valores de 2214,82 psi já em 14 dias a resistência aumentou para 2576,65 psi. Pastas com 0,05 IAR e 0,05 PU apresentaram em 7 dias de cura valores de 2443,74 psi e em 14 dias 3629,35 psi. Neste caso a adição da PU favoreceu o aumento da resistência mecânica. Comparando valores em pastas somente com IAR e pastas com IAR e PU, estas apresentaram maior resistência para a mesma idade de cura. Esse fato provavelmente deve-se a baixas concentrações de PU que foram utilizadas, pois sabe-se que em altas concentrações a PU diminui a resistência mecânica.

O aprisionamento dos poros melhora com o aumento de viscosidade, que é proporcional à quantidade de cimento adicionados às formulações. Observa-se, então, que a migração dos poros para a superfície, proporcionada pela diferença de densidades, é mais

intensa quanto menor a viscosidade de cada pasta. A adição de determinados polímeros ao cimento pode resultar em um aumento de viscosidade da pasta modificada (BLACKLEY, 1997) Com pastas mais viscosas essa migração é mais discreta. Foi observado que pastas com IAR e PU apresentam maior viscosidade que as pastas somente com IAR, por isso na hora da montagem dos corpos de prova de resistência mecânica a migração de poros para a superfície em pastas com IAR e PU foi menor que as pastas que só tinham IAR. Dessa forma o aprisionamento dos poros de ar é favorecido em pastas com IAR e PU.

Figura 20: Resistência mecânica. 24h, 7D 14D.

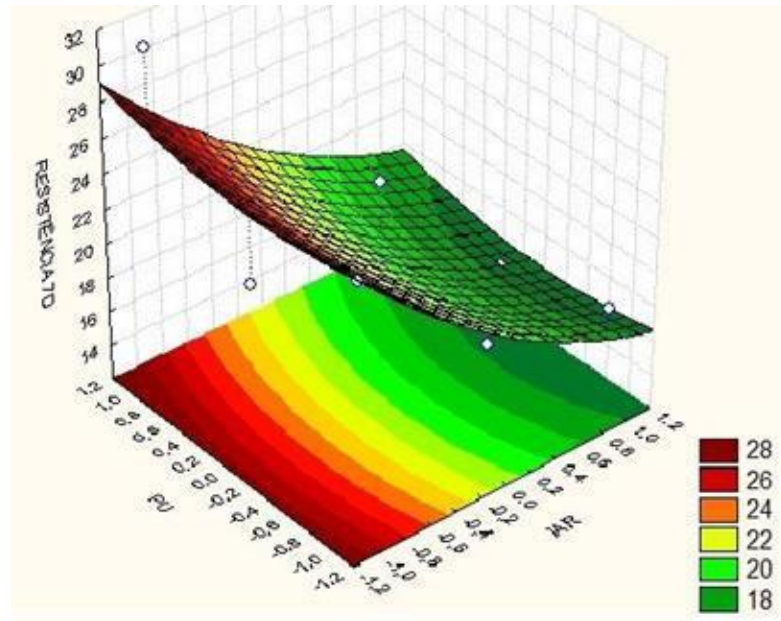


Fonte: autor.

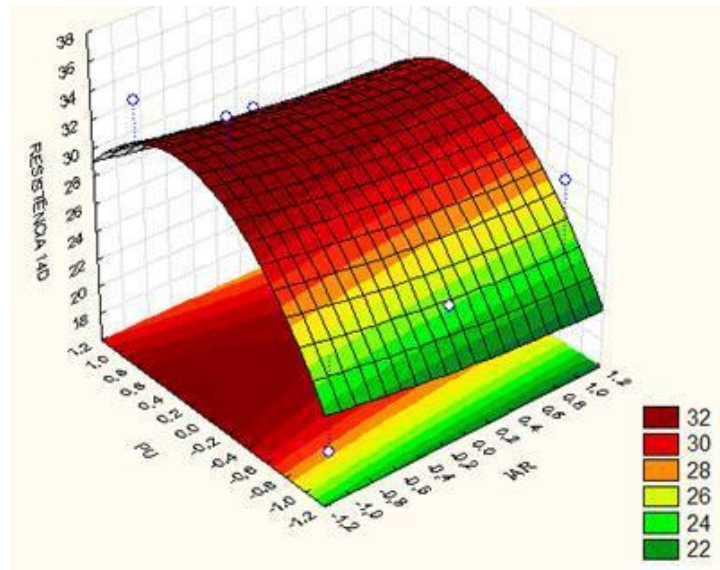
A seguir tem-se os gráficos que mostram a superfície de resposta do planejamento experimental para 7 e 14 dias. Os valores de resistência mais altos são alcançados quando se tem a menor concentração de IAR. Isso pode ser observado tanto para 7 dias na Figura 21 (a), quanto para 14 dias na Figura 21 (b).

Figura 21: Superfície de resposta 3D para resistência à compressão: a) 7dias e b) 14dias.

a)



b)

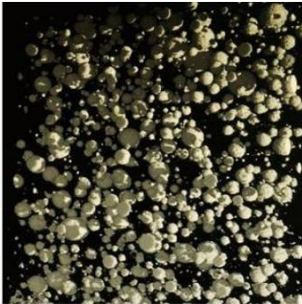
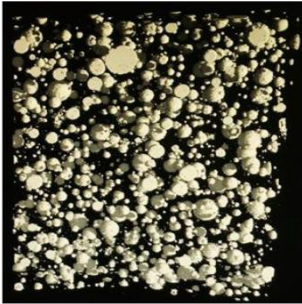
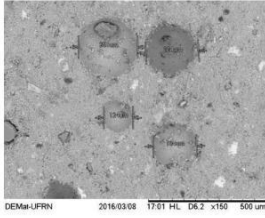
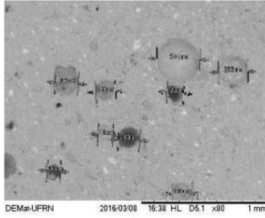
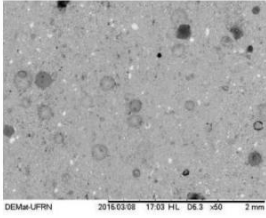
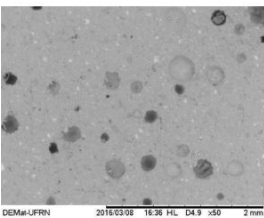
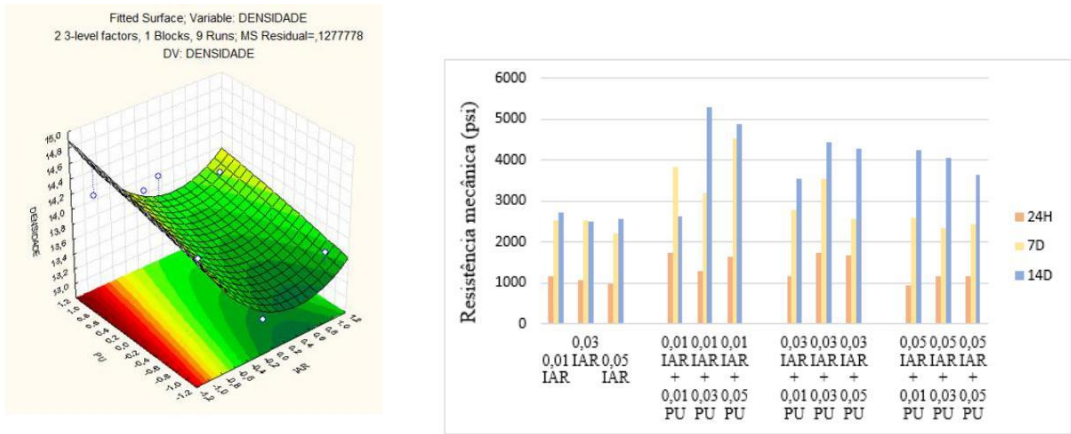


Fonte: autor.

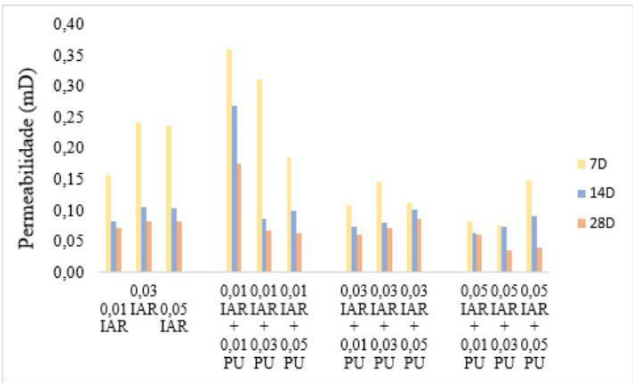
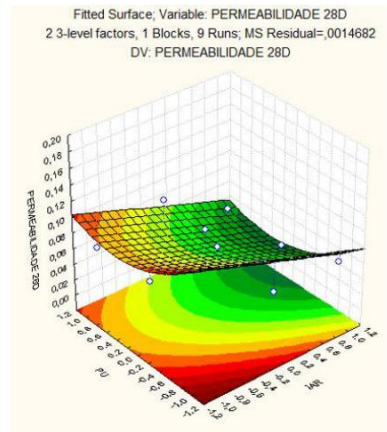
Visão geral dos resultados

A adição do IAR e PU favoreceu a incorporação de poros na pasta de cimento e isso proporciona redução na densidade. Os poros não representaram riscos, pois estão distribuídos, fechados e desconectados reduzindo a permeabilidade. Algumas propriedades como resistência mecânica são influenciadas pela proporção da pasta como também a microestrutura, que depende das dimensões, quantidade e distribuição dos poros, ou seja os valores de resistência mais altos foram quando se utilizou a menor concentração de IAR. Sendo assim, é possível a utilização dos aditivos nas formulações de pastas leves na cimentação de poços de petróleo. Na Figura 22 pode-se observar todos os resultados obtidos neste trabalho.

Figura 22: Representação de todos os resultados.



Concentração (gpc)	Δp
0,01 IAR	0,220
0,03 IAR	0,380
0,05 IAR	0,400
0,01 IAR+0,01PU	0,310
0,01 IAR+0,03PU	0,016
0,01 IAR+0,05PU	0,036
0,03 IAR+0,01PU	0,480
0,03 IAR+0,03PU	0,360
0,03 IAR+0,05PU	0,330
0,05 IAR+001PU	0,012
0,05 IAR+003PU	0,020
0,05 IAR+005PU	0,015



Capítulo 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES

O incorporador de ar contribui com a redução da densidade da pasta de cimento devido à incorporação de poros de ar no sistema. Pastas contendo somente IAR apresentam valores de densidade próximos as pastas que apresentam IAR+ PU, pois a PU não contribui para essa redução da densidade.

No teste de estabilidade as pastas apresentaram valores de diferença de densidades dentro dos padrões, ou seja, abaixo de 0,5 e não apresentaram rebaixamento.

A seção 1 e a seção 4 possuem poros bem distribuídos e desconectados o que contribui para boa estabilidade e resistência mecânica e baixa permeabilidade. A microtomografia de raio X sugeriu que os poros não são comunicantes, distribuídos em toda amostra e não somente na superfície.

As pastas formuladas somente com IAR possuem maior permeabilidade do que aquelas que possuem IAR+PU. A estrutura de poros bem distribuída, organizada e desconectada e a comatriz formada pela PU serviu de obstáculo para a difusão de nitrogênio contribuindo para a baixa permeabilidade do sistema. Os valores de permeabilidade foram bem satisfatórios, também abaixo de valores encontrados em outras pastas leves com outros tipos de aditivos.

A resistência à compressão alcançada foi bem superior as que são encontradas em outras pastas leves. A adição da PU favoreceu a diminuição da permeabilidade já que ela é responsável pela formação de uma comatriz que preenche a comunicação entre os poros. Neste trabalho houve a formação de poros, mas de maneira bem distribuída e não comunicantes.

Sugestão de Trabalhos Futuros

Escolher os melhores resultados e fixar a concentração de IAR e aumentar a de PU.

Confirmar os valores de estabilidade, resistência mecânica e permeabilidade das seções 1 e 4 com o auxílio da medida de mais amostras para uma precisão mais exata.

Aumentar a concentração de poliuretana e se necessário adicionar dispersante para diminuir a viscosidade da pasta e verificar a influência desse aumento nas propriedades de resistência mecânica e permeabilidade.

Com a adição de dispersante verificar se será possível realizar ensaios de reologia.

Analisar a distribuição vertical para outras concentrações. O MEV deve ser realizado com amostras do teste de resistência à compressão para avaliar o comportamento da poliuretana junto com os poros de ar formados pela ação do aditivo IAR na fratura e medir o tamanho de poro de mais amostras para uma exatidão mais elaborada.

REFERÊNCIAS

ABCP, Informações técnicas - **História do cimento**. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml> Acesso em outubro 2009.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE ACI 548.3R - **State-of-the-art report on polymer-modified concrete**. Detroit, ACI, 1995. 40 p.

API 10A., **Specifications for cements and materials for well cementing**, 2000. 50 SPEC p.

ARAÚJO FILHO, Romero Gomes da Silva. **Desenvolvimento de sistemas de pastas leves para aplicação em cimentação de poços petrolíferos com baixo gradiente de fratura**. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15825/1/RomeroGSAF_DISSERT.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2016.

BATISTA, Michele. Corrosão. Survey of Practice. Rio de Janeiro: **Recuperar**, 2006. 25 p. Disponível em: <http://www.engengraut.com.br/revista_recuperar/revista_recuperar_ed72.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2018.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. Volume 1, 5. ed. Cap 6. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

BEZERRA, Ulisses Targino. **Compósitos Portland-Biopolímero para Cimentação de Poços de Petróleo**. 2006. 297 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciência Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12815/1/UlissesTB.pdf>>. Acesso em: 04 jul. 2017.

BIKERMAN, J.J. **Foams: Applied physics and engineering**. New York: Springer-verlag, 1973. 337 p.

BISHOP, Maximilienne; BOTT, Simon G.; BARRON, Andrew R.. A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 15, n. 16, p.3074-3088, ago. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm0302431>. BLACKLEY, D. C.. Polymer Latices: Science and Technology Volume 2: Types of Latices. 2. ed. Hardcover: Springer, 1997. 616 p.

BOZICH, M. P.; MONTMAN, R. C.; HARMS, W. M. Application of foamed Portland cement to deep well conditions in West Texas, paper **SPE** 12612, 1984.

BUREAU, L *et al.* Mechanical characterization of a styrene-butadiene modified mortar. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 308, n. 1-2, p.233-240, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)01980-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(00)01980-8).

CAILLY, B.; LE THIEZ, P.; EGERMANN, P.; AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. Geological Storage of CO₂: a state of the art of injection processes and technologies. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP**, v. 60, No. 3, p. 517-525, 2005.

CAMPOS, Gilson; SIMAO, A. Cristina; TEIXEIRA, C. Kleber; CONCEICAO, C. F. Antonio. **Curso básico sobre cimentação primária**, apostila, 2012.

CHATTERJI, S. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 25, n. 7, p.759-765, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465\(02\)00099-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465(02)00099-9).

CHATTOPADHYAY, D.k.; RAJU, K.v.s.n. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.352-418, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.

CHEONG, In Woo *et al.* Kinetic Aspects of Chain Extension Reaction Using Water-Soluble Diamines in Aqueous Polyurethane Dispersion. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.511-518, 25 set. 2002. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/dis-120014019>.

CHOI, Pangil; YEON, Jung Heum; YUN, Kyong-ku. Air-void structure, strength, and permeability of wet-mix shotcrete before and after shotcreting operation: The influences of silica fume and air-entraining agent. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 70, p.69-77, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.012>.

CID, H.e.; CARRASCO-NÓÑEZ, G.; MANEA, V.c. Improved method for effective rock microporosity estimation using X-ray microtomography. **Micron**, [s.l.], v. 97, p.11-21, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2017.01.003>.

CIMENTO, INFORMAÇÕES TÉCNICAS – **Fabricação do cimento**. Disponível em: < <http://www.cimento.com.br> > Acesso em outubro 2009.

COLEMAN, N. **Cimento**: essencial como água. CREA-MT, Mato Grosso, 16 julho 2004. Disponível em: < http://www.crea-mt.org.br/mostrar_noticias.asp?id=3648 > Acesso em outubro 2009.

COMPLETAÇÃO DE POÇOS PARA SUPERVISORES DE SONDA E SONDADORES (apostila) do ATP-N, 2005.

COSTA, J. C. C. **Cimentação de poços de Petróleo**, Macaé, 2004. 38p. Centro de ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

COUTINHO, Fernanda M. B. *et al.* Síntese e Caracterização de Poliuretanos em Dispersão Aquosa à Base de Polibutadieno Líquido Hidroxilado e Diferentes Diisocianatos. **Polímeros**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.248-254, out. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282002000400007>.

CURSO BÁSICO SOBRE CIMENTAÇÃO PRIMÁRIA, apostila, 2002.

DING, G.; NI, H.J.; WU, H.W.; XIE, H.Q., Experimental study on action of latex on cement slurry of oil well, **Journal of the University of Petroleum China**, [s.l.], v. 25, p.16-18, 2001.

DOAN, A. A.; EJIKE, M. O.; LI, L. Novel Liquid Foam Stabilizer for Cementing Applications. **Offshore Technology Conference**. Jun. 2016.

EJIKE, M. O.; DOAN, A. A.; LI, L. Better Foam Cement with a Liquid Stabilizer: Offshore Case Histories. **Offshore Technology Conference**. Jun. 2016.

FERREIRA, Clóvis Dantas. **Novo método para estimativa do gradiente de fratura de poços de petróleo**. 2010. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/13006/2/ClovisDF_TESE_PARCIAL.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2017.

FERREIRA, I. M. **Efeito da incorporação de diatomita na estabilidade e permeabilidade de compósitos cimentícios espumados aplicados a poços de petróleo**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

FRAJ, Amor Ben; KISMI, Mohamed; MOUNANGA, Pierre. Valorization of coarse rigid polyurethane foam waste in lightweight aggregate concrete. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 24, n. 6, p.1069-1077, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.11.010>.

FREITAS, Jair Joventino de. **Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a tubos metálicos após ciclagem térmica**. 2011. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15579/1/JairJF_TESE.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2017.

FREITAS, Júlio Cezar Oliveira. **Adição de poliuretana em pastas de cimento para poços de petróleo como agente de correção do filtrado**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12880/1/JulioCOF.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

FUQUAN, S.; GUANGMING, L.; JIANZHOU, J. Application and Research of Latex Tenacity Cement Slurry System. SPE 104434. Apresentado no International Oil & Gas Conference and Exhibition em Beijing, China, 5-7 Dez. 2006.

GADEA, J. et al. Lightweight mortar made with recycled polyurethane foam. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 32, n. 9, p.672-677, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.017>.

GIAMMUSSO, S. E., Reologia do concreto, São Paulo: PINI, 1989, Encarte da Revista A Construção, n. 189, 1989.

GOUVÊA, Paulo Cezar Vaz de Mello *et al.* **Técnico de Perfuração e Poços: Revestimento e Cimentação de Poços**. Salvador: Recursos Humanos/universidade Petrobras, 2012. 266 p.

HARTOG, J. J.; DAVIES, D. R.; STEWART, R. B., An integrated approach for successful primary cementations, p. 1600-1610.JPT. Set. 1983.

HASTENPFLUG, D. **Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO₂: influência na resistência à degradação por ataque ácido**. 2012. 271 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

HENGST, R.r.; TRESSLER, R.e.. Fracture of foamed portland cements. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.127-134, jan. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90136-9](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90136-9).

HEWLETT, Peter C.. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4 ed. Burlington: Elsevier/Butterworth-Heinemann, p.1-1092, 2003. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-7506-6256-7.x5007-3>.

JACINTO, Túlio Wagner Batista. **Adição de superplastificante e anti-segregante à base de CMC em pastas de cimento para poços de petróleo**, 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12655/1/TulioWBJ.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

JANG, Jong Yoon *et al.* Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 196, n. 2-3, p.135-143, jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00857-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00857-3).

JHON, Y. *et al.*, Chain extension study of aqueous polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces*. Vol. 179, (2001), pp. 71-78

JHON, Young-kuk; CHEONG, In-woo; KIM, Jung-hyun. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 179, n. 1, p.71-78, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(00\)00714-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(00)00714-7).

KARAKOSTA, E. *et al.* Pore structure evolution and strength development of G-type elastic oil well cement. A combined 1H NMR and ultrasonic study. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 72, p.90-97, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.018>.

KIM, B. K.. Aqueous polyurethane dispersions. **Colloid & Polymer Science**, [s.l.], v. 274, n. 7, p.599-611, jul. 1996. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00653056>.

KUZIELOVÁ, Eva *et al.* Pore structure development of blended G-oil well cement submitted to hydrothermal curing conditions. **Geothermics**, [s.l.], v. 68, p.86-93, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.03.001>.

LAMBA, Nina M.k.; WOODHOUSE, Kimberly A.; COOPER, Stuart L.. **Polyurethanes: in biomedical applications**. Boca Raton: Crc Press, 1998. 277 p.

LANZÓN, Marcos *et al.* X-ray microtomography (μ -CT) to evaluate microstructure of mortars containing low density additions. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 34, n. 9, p.993-1000, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.011>.

LEE, Hsun-tsing; WU, Sheng-yen; JENG, Ru-jong. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 276, n. 1-3, p.176-185, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.034>.

LIMA, F.M.; OLIVEIRA, V.G.; MARTINELLI, A.E; MELO, D.M.A.; Cachina, G.H.A.B., Influência da energia de mistura em pastas de cimento portland utilizadas em cimentação de poços de petróleo, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004, IBP, 2004.

LIMA, Marco Antonio Batista de. **Formulação e Caracterização de Pastas Espumadas por Incorporação de Ar e Estabilizantes Minerais**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12969/1/MarcoABL DISSERT.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2017.

MACHADO, J.C.V, **Reologia e escoamento de fluidos**: ênfase na indústria do Petróleo, editora intercência, Petrobras, Rio de Janeiro, 2002.

MAEKAWA, K., CHAUBE, R. E KISHI, T., **Modeling of Concrete Performance, Hydration, Microstructure Formation and Transport**, 1 ed. London, E & FN Spon, 1999.

MARKUSCH, P.H.; TIRPAK, R.E., 1990, Waterborne polyurethane ionomers. Waterborne and Higher-solids Coatings Symposium, 1990, New Orleans, USA.

MARQUES, J. F.S. **Otimização de formulação de pastas de cimento contendo bentonita para aplicação em poços petrolíferos com baixo gradiente de fratura**. 2015. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/19792/1/JacquelineFerreiraSantosMarques DISSERT.pdf>>. Acesso em: 14 set. 2017.

MEHTA, Povindar Kumar e MONTEIRO, Paulo José Melaragno. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Pini, 1994. 573p.

MEQUANINT, Kibret; SANDERSON, Ronald. Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: Implications to their long-term use. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 42, n. 5, p.1145-1153, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.11.008>.

MERLIN, Fabrice *et al.* Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 281, n. 1, p.1-10, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.042>.

MIRANDA, Cristiane Richard de. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo: Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. 2008. 290 f. Tese (Doutorado) - Curso de Curso de Doutorado em Ciências dos Materiais, Departamento de Ciência e Tecnologia, Ministério da Defesa Exército Brasileiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Cristiane_Richard_de_Miranda.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2017.

MONSALVE, A.; SCHECHTER. R. S. The stability of foams: dependence of observation on the bubble size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 97. No 2, p. 327- 335, February, 1984.

MONSALVE, Armando; SCHECHTER, Robert S. The stability of foams: Dependence of observation on the bubble size distribution. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 97, n. 2, p.327-335, fev. 1984. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90303-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(84)90303-5).

MONTE, R., *et al.* **Efeitos de aditivos incorporadores de ar nas propriedades de argamassas e revestimentos**, V Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. São Paulo-SP, ANTAC, 2003.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 2.ed. New York: J. Wiley, 1984. 538p.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009. 656 p.

MONTGOMERY, D.; CALADO, V. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003. 260 p.

MOOS, D. **Geomechanics Applied to Drilling Engineering**. In: LAKE, L. W.; MITCHELL, R. F. Petroleum Engineering Handbook, Volume 2: Drilling Engineering. Richardson, TX, USA: SPE, 2006.

MOUNANGA, P. *et al.* Proportioning and characterization of lightweight concrete mixtures made with rigid polyurethane foam wastes. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 30, n. 9, p.806-814, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.007>.

NANDA, Ajaya K. *et al.* Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 98, n. 6, p.2514-2520, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.22141>.

NASCIMENTO, José Heriberto Oliveira do. **Adição de poliuretana não iônica a cimento portland especial para cimentação de poços de petróleo**. 2006. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp038945.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

NELSON, E.B. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990. 352 p.

NELSON, E.B.; BARET, J.F.; MICHAUX, M. **Cement Additives and Mechanism of Action**. In: NELSON, E.B., **Well cementing**, Saint-Etienne: Schlumberger Educational Services, 1990.

NELSON, Erik B; GUILLOT, Dominique. **Well Cementing**. 2. ed. Sugar Land, Tex.: Schlumberger, 2006. 797 p.

NÓBREGA, Andreza Kelly Costa. **Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo**. 2009. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12751/1/AndrezaKC.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2017.

OLIVEIRA, Felipe Silva de. **Desenvolvimento de pastas de cimento flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor utilizando látex do tipo sbr**. 2011. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

Disponível em:

<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12720/1/FilipeSO_DISSERT.pdf>.

Acesso em: 16 mar. 2017.

PALOMBO, Leandro. **A microtomografia de raios X e a porosimetria por intrusão de mercúrio na determinação de porosidade e densidade de rochas reservatório**. 2017. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Mina e Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-11042017-140904/es.php>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

PANDOLFELLI, V.C. OLIVEIRA, I., STUDART e A.R. PILEGGI, R.G., **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**, 2 ed., São Paulo: Fazendo Arte Editorial, ISBN 85- 86425-15-X . 2000. 224 p.

PELIPENKO, S.; FRIGAARD, I.a.. Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well – Part 2; steady-state displacements. **Journal Of Engineering Mathematics**, [s.l.], v. 48, n. 1, p.1-26, jan. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/b:engi.00000009499.63859.f0>.

PÉREZ-LIMIÑANA, M. Angeles *et al.* Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.507-517, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.02.002>.

PEREZ-LIMIÑANA, M.A., ARAN-AÍ, F., TORRO-PALAU, A.M., ORGILÉS BARCELÓ, A.C, MARTÍN-MARTINEZ, M., 2005, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 507-517

PETROVIĆ, Zoran S.; FERGUSON, James. Polyurethane elastomers. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.695-836, out. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90011-9](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700(91)90011-9).

RAE, P.; DI LULLO, G., Lightweight Cement Formulations for Deep Water Cementing: Fact and Fiction, paper SPE 91002 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, September 26-29, 2004.

RANDALL, D.; LEE, S. **The polyurethane book**. Editora JohnWiley. The United Kingdom, 2002.

REDDY, B.R. *et al.*, Value Created Through Versatile Additive Technology and Innovation for Zonal Isolation in Deepwater Environment, paper SPE 77757 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, 29 September 26- 3 October 2002.

RIXOM, M.R.; MAILVAGANAM, N.P. *Chemical Admixtures for Concrete*. 3 ed. E & FN Spon, United Kingdom, 1999.

- Rocha L. A. S.; Azevedo C. T. **Buscando o estado da arte nas estimativas de geopressões**. Boletim técnico da Produção de Petróleo, v. 1, n. 1. p. 67-93. Jun. 2006.
- ROCHA, L. A. S., **Perfuração direcional**. Rio de Janeiro – RJ, Interciência: Petrobras, 2006.
- ROCHA, L.A.S.; AZEVEDO, C.T., **Projeto de poços de petróleo: geopressões e assentamentos de colunas de revestimentos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência; Petrobras, 2009.
- RONCERO, Joana. Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened state: Implications for high performance concrete. 2000. 208 f. Tese (Doutorado) - Curso de Escola Técnica Superior D'Enginyers de Cammys, Canals I Ports de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2000. Disponível em: <<https://joanaroncero.files.wordpress.com/2011/09/thesis-roncero-2000-lr.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2016.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D., **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Editora Interciência. 2006.
- ROSSIGNOLO, J.A., Avaliação da porosidade e do teor de CH da pasta de cimento portland com sílica ativa e látex SBR, **Revista Matéria**, v. 10, p.437-422, 2005.
- ROZIÈRES, J.; FERRIÈRE, R. Foamed-cement characterization under downhole conditions and its impact on job design. SPE Production Engineering, August 1991.
- ROZIÈRES, J.; GRIFFIN, T.J. Foamed Cement. In: NELSON, E.B., Well cementing, SaintEtienne: Schulumberger Educational Services, 1990.
- SAKAI, Etsuo; SUGITA, Jun. Composite mechanism of polymer modified cement. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.127-135, jan. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)00120-n](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(94)00120-n).
- SALEH, Fatemeh K.; TEODORIU, Catalin. The mechanism of mixing and mixing energy for oil and gas wells cement slurries: A literature review and benchmarking of the findings. **Journal Of Natural Gas Science And Engineering**, [s.l.], v. 38, p.388-401, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.017>.
- SANTOS, H. T. **Desenvolvimento de pastas leves utilizando incorporadores de ar para aplicação em poços de petróleo**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12985/1/HerculanaTS_DISSERT.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2017.
- SCHACKOW, Adilson *et al.* Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using air-entraining agent. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 57, p.190-197, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.009>.
- SHAW, D.J., Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, 1992.
- SHARMIN, Eram; ZAFAR, Fahmina. Polyurethane: An Introduction. **Polyurethane**, [s.l.], p.1-16, 29 ago. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/51663>.

SILVA, D.a *et al.* Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 31, n. 8, p.1177-1184, ago. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(01\)00549-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(01)00549-x).

SILVA, Giliane Vital da. **Seleção de tensoativos e influência de um estabilizante para a otimização de formulações de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal**. 2005. 60 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005. Disponível em: <http://sicbolsas.anp.gov.br/sicbolsas/Uploads/TrabalhosFinais/2001.6953-0/20140910-MONOGRAFIA_0.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2016.

SMITH, D.K. **Cementing**. Texas: Society Of Petroleum Engineers, 2003. (Monograph Series).

SMITH, Dwight K. **Cementing**: Monograph Series of the Society of Petroleum Engineers. 2. ed. Hardcover, 1990. 4 v. (SPE Monograph Series).

SPINARDI Junior, W. **Síntese de dispersões aquosas de poliuretano como proposta de substituição do látex natural**. 2001. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Ciência e Tecnologia dos Materiais, Campinas, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266490/1/SpinardiJunior_Walter_M.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2017.

SU, Z. et al. The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration. **Advanced Cement Based Materials**, [s.l.], v. 3, n. 3-4, p.87-93, abr. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1065-7355\(96\)90041-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1065-7355(96)90041-3). SUNDAR, Saimani et al. Aqueous dispersions of polyurethane cationomers: a new approach for hydrophobic modification and crosslinking. **Colloid And Polymer Science**, [s.l.], v. 283, n. 2, p.209-218, 8 jan. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-003-1012-0>. SZYCHER, M. **Szycher'S handbook of Polyurethanes**. Editora Taylor & Francis, 2ª edição, 2013.

TANG, Jinhui *et al.* Influence of cationic polyurethane on mechanical properties of cement based materials and its hydration mechanism. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 137, p.494-504, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.162>. THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo** - Petrobrás. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

TINSLEY, J. M., MILLER, E.C., SABINS, F. L., and SUTTON, D. L., Study of factors causing annular gas flow following primary cement placement, paper SPE 8257, 1980.

VERDOLOTTI, Letizia et al. Hydration-induced reinforcement of rigid polyurethane–cement foams: The effect of the co-continuous morphology on the thermal-oxidative stability. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 98, n. 1, p.64-72, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.027>.

VILAR, W.D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Editora Vilar Consultoria, 3 ed., 2004.

VLACHOU, Paraskevi-voula; PIAU, Jean-michel. The influence of the shear field on the microstructural and chemical evolution of an oil well cement slurry and its rheometric impact. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.869-881, jun. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(97\)00089-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(97)00089-6).

WANG, Ru; LI, Xin-gui; WANG, Pei-ming. Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement pastes. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 36, n. 9, p.1744-1751, set. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.020>.

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. **Otimização Estatística de Processos**: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Otoni. Série Ferramentas da Qualidade, V. 9. 1996.

ZAMPORI, Luca *et al.* Chemistry of cement hydration in polymer-modified pastes containing lead compounds. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 26, n. 4-5, p.809-816, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.036>. ZHANG, Mingzhong. Pore-scale modelling of relative permeability of cementitious materials using X-ray computed microtomography images. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 95, p.18-29, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.005>.